N° d'ordre
Faculté des Sciences de Bordeaux
253

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude FILLIATRE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.
MAITRE-ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

Réactivité d'hydrocarbures terpéniques.
Action des hydroperoxydes en présence de sels de cuivre.

Soutenue le 21 mars 1969, devant la Commission d'Examen :

MM. R. CALAS, Doyen ..... *Président*

H. NORMANT, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris ..... } *Examinateurs*

G. BRUS, Doyen honoraire, Professeur }

R. LALANDE, Professeur..... }

— 1969 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543509_0004

N° d'ordre
Faculté des Sciences de Bordeaux
253

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude FILLIATRE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.
MAITRE-ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

Réactivité d'hydrocarbures terpéniques.

Action des hydroperoxydes en présence de sels de cuivre.

Soutenue le 21 mars 1969, devant la Commission d'Examen :

MM. R. CALAS, Doyen ..... *Président*

H. NORMANT, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris ..... } *Examinateurs*

G. BRUS, Doyen honoraire, Professeur

R. LALANDE, Professeur.....

— 1969 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Université de
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

-=-=-=-=-=-

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M.	KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M.	PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mlle	JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M.	MILLOUX	
M.	DANGEARD	
M.	CAU	
M.	GENEVOIS	

Professeurs -

M.	BRUS	Chimie
M.	AVEL	Zoologie et physiologie animale
M.	ROUSSET	Physique générale
M.	ROGER	Mécanique rationnelle
M.	WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M.	DUFRESNOY	Mathématiques générales
M.	LAFON	Physiologie générale
M.	BOUNHIOL	Biologie animale
M.	SERVANT	Physique
M.	CALAS	Chimie organique
M.	GAY	Cristallographie et minéralogie
M.	PACAULT	Chimie physique
M.	SCHOELLER	Géologie
M.	DAVID	Physiologie végétale
M.	COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M.	CAMBAR	Biologie animale
M.	VIGNEAUX	Géologie
M.	PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. ARZELIES ..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON ..... Oenologie et chimie agricole
M. RISS ..... Mathématiques
M. GUIZONNIER ..... Physique
M. HAGET ..... Zoologie expérimentale
M. SEMIROT ..... Astronomie
M. CHASTEL ..... Physique nucléaire
M. HAGENMULLER ..... Chimie minérale
M. CREAC'H ..... Biologie animale
M. LOUDETTE ..... Mécanique Physique
M. PATY ..... Chimie
M. BORDES ..... Préhistoire
M. SECHET ..... Botanique
M. BAGANAS ..... Mathématiques
M. VALENTIN ..... Radioélectricité
M. ENNOUCHI ..... Géologie
M. EYME ..... Botanique
M. RUAMPS ..... Physique électronique
M. FRAINNET ..... Chimie organique
M. HOARAU ..... Chimie physique
M. MARCHAND ..... Chimie
M. LALANDE ..... Chimie appliquée
M. GOTTIS ..... Géologie dynamique
M. LEMANCEAU ..... Chimie
M. CARDO ..... Psychophysiologie
M. ROCH ..... Physique
M. BELLON ..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE ..... Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN ..... Chimie
M. VALADE ..... Chimie organique
M. SURDIN ..... Automatique
M. LABOUESSE ..... Biochimie
M. BLONDEL ..... Mathématiques
M. SOURISSEAU ..... Chimie
Mle FAURE-MURET ..... Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLIN ..... Géologie
M. LOCHET ..... Physique
M. VINDT ..... Biologie végétale
M. REGNIER ..... Mathématiques
Mle LAFFITTE ..... Physique
M. DESTRIAU ..... Chimie
M. PETIT ..... Physique corpusculaire
M. BARAUD ..... Chimie biologique
M. EMBERGER ..... Géologie
M. BOTHOREL ..... Chimie
M. CHARRU ..... Physique

M. SIMONOFF ..... Chimie physique
M. LASCOMBE ..... Chimie
M. RIMPAULT ..... Physique théorique
M. BARETS ..... Biologie animale
M. PINEAU ..... Chimie
M. LEVEQUE ..... Géologie approfondie
M. BOUSSEAU ..... Physique
M. MENNRATH ..... Physique
M. ANDRE ..... Biologie générale
M. BOUAS-LAURENT ..... Chimie organique
M. MARTINET ..... Calcul infinitésimal
M. N. ..... Informatique

Maître de conférences honoraire

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences -

M. RIBEREAU-GAYON Pascal ...Chimie oenologie
Mlle DUTRIEU ..... Physiologie animale
M. RAULT ..... Chimie minérale
Mme PETIT ..... Physique
M. BERNET ..... Génétique
M. FRESNEL ..... Mathématiques
M. MOYES ..... Géologie
M. LUTZ ..... Botanique
M. MOULINES ..... Chimie
M. MENDES-FRANCE ..... Mathématiques
M. POUCHARD ..... Chimie minérale
M. SARDOS ..... Physique
M. DUMERY ..... Mécanique
M. GARNIER ..... Biophysique
M. LESCA ..... Mathématiques
M. ARTOLA ..... Mathématiques
M. DRESS ..... Mathématiques
M. BOUARD ..... Biologie végétale
M. DE MAHTAN ..... Mathématiques
M. ABGRALL ..... Physique théorique
M. MINNAERT ..... Physique théorique

Conseiller Administratif -

M. LLORENS

A mes Parents

A ma Femme

A Hélène

A tous les Miens

A Monsieur le Professeur Georges BRUS

Officier de la Légion d'Honneur
Doyen Honoraire de la Faculté des Sciences de Bordeaux

Directeur de l'Institut du Pin
et de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux

A Monsieur Robert LALANDE

Professeur
à la Faculté des Sciences de Bordeaux

Monsieur le Doyen BRUS, Directeur de l'Institut du Pin et de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux m'a accueilli dans son service. Il m'a offert la possibilité d'accomplir ma tâche dans les conditions les plus favorables. Je lui en exprime ma profonde gratitude.

Après m'avoir donné le goût de la chimie organique par son enseignement, Monsieur le Professeur LALANDE, qui a été à l'origine de ces recherches m'a constamment guidé et encouragé au cours de ce travail et témoigné de nombreuses marques de sollicitude. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma très vive reconnaissance.

Monsieur le Doyen CALAS dont j'ai été l'élève en chimie organique n'a pas manqué de me prodiguer des encouragements bienveillants. Il a bien voulu accepter de présider mon jury de thèse. Je l'en remercie très respectueusement.

J'ai été très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur le Professeur NORMANT, Membre de l'Institut, de venir juger mon travail. Je lui demande de croire à ma respectueuse gratitude.

J'ai toujours trouvé auprès de Monsieur MOULINES et de Mademoiselle FRANÇOIS une aide bienveillante et spontanée.

Monsieur TEISSEIRE, Chef des Services de Recherches de la Société ROURE BERTRAND, m'a fourni des échantillons de produits de référence. Je lui exprime mes sincères remerciements.

Je remercie également tous mes camarades du laboratoire de Chimie Appliquée et de l'Institut du Pin pour leur sympathie et leur aide amicale.

Je ne saurais oublier Mesdames BLANCHARD, DUPUY et JARNIGON pour la part qu'elles ont prise à la réalisation de ce mémoire.

INTRODUCTION

L'autoxydation et l'oxydation catalysée des hydrocarbures furent pendant longtemps les principales méthodes de synthèse des hydroperoxydes et des peroxydes symétriques. Ces derniers peuvent être obtenus par alcoylation du peroxyde d'hydrogène ; cette méthode donne également accès aux peroxydes dissymétriques à partir des hydroperoxydes.

La décomposition des hydroperoxydes par certains ions métalliques a permis la production simultanée de plusieurs types de radicaux oxygénés. La réactivité de ces derniers vis à vis de certaines molécules, signalée par KHARASCH et ses collaborateurs, devait retenir notre attention. Ces auteurs avaient, en effet, obtenu des peroxydes dissymétriques à partir de composés très divers tels que l'octène-1, la cyclohexanone et la diméthylaniline par action des radicaux issus de la décomposition induite d'un hydroperoxyde par les ions métalliques. Le mécanisme de la réaction avec les oléfines n'avait cependant pas fait l'objet d'une étude très approfondie.

Après un bref rappel des méthodes anciennes de préparation des peroxydes nous rappellerons les procédés de production des radicaux. La décomposition des hydroperoxydes par un système rédox, retiendra particulièrement notre attention, et le rôle de chaque type de radicaux vis à vis des oléfines sera précisé.

Dans une première partie, nous exposerons la peroxydation de composés terpéniques bicycliques insaturés. Notre choix s'est porté sur le β et l'α-pinène afin d'étudier le comportement de deux composés isomères qui possèdent, l'un une double liaison exocyclique, l'autre une double liaison

endocyclique. L'influence de la gêne stérique au cours de la réaction de couplage sera précisée en étudiant la stéréochimie des composés obtenus. Les positions de peroxydation et les proportions de chaque isomère dans le mélange des peroxydes sont déterminées par étude des alcools de réduction. Les positions réactives correspondent aux positions en α de la double liaison avec intervention des isomères de résonance des radicaux.

Dans la deuxième partie l'étude portera sur les hydrocarbures monocycliques insaturés. Celle-ci nous a permis tout d'abord de confirmer, contrairement aux résultats obtenus par autoxydation, que dans la peroxydation la réactivité des radicaux tertiaires était fortement diminuée. Nous avons alors envisagé la peroxydation des dioléfines. Lorsque ce travail a été entrepris aucune étude n'avait été réalisée sur ce type de molécule. Dans le cas du limonène, nous avons constaté que la peroxydation s'effectuait uniquement au niveau de la double liaison intracyclique. Ce résultat surprenant nous a conduit alors à préparer les cis et trans p-menthènes-8 afin d'étudier leurs réactivités respectives et les comparer à celle du limonène.

La peroxydation d'hydrocarbures saturés selon cette technique n'ayant pas été signalée, dans une troisième partie nous étudierons l'action des hydroperoxydes sur les cis et trans-pinanes. La réactivité comparable des deux isomères et la modification de structure observée nous a amené à reprendre l'autoxydation de ces composés.

Notre étude sera ainsi divisée :

GENERALITES SUR LA SYNTHESE DES PEROXYDES

TECHNIQUES ET METHODES GENERALES

PREMIERE PARTIE

PEROXYDATION DE COMPOSES BICYCLIQUES INSATURES

- CHAPITRE I : Peroxydation du β-pinène
- CHAPITRE II : Peroxydation de l'α-pinène

DEUXIEME PARTIE

PEROXYDATION EN SERIE p-MENTHENIQUE

- CHAPITRE I : Peroxydation des p-menthène-1 et p-menthène-2
- CHAPITRE II : Peroxydation du p-menthadiène-1,8 et des cis et trans-p-menthènes-8

TROISIEME PARTIE

PEROXYDATION ET AUTOXYDATION DES PINANES

RESUME ET CONCLUSIONS

GENERALITES

SUR LA SYNTHESE DES PEROXYDES

Les peroxydes organiques, peroxydes endocycliques exceptés, sont représentés par la formule brute ROOR'. Les groupes R et R' sont, soit identiques dans le cas des peroxydes symétriques, soit différents pour les peroxydes dissymétriques ou mixtes, et peuvent être de nature très variée : atome d'hydrogène, groupe alcoyle, aralcoyle ou hétérocyclique. Les composés peroxydiques sont caractérisés par la fragilité de la liaison O-O, l'énergie de celle-ci étant faible (34 kcal), ce qui rend ces produits thermiquement instables, donc utilisables pour créer des radicaux libres.

Les premières synthèses de peroxydes ont été réalisées au début du siècle. Nous distinguerons les méthodes anciennes permettant l'obtention de peroxydes saturés, des méthodes récentes permettant, en particulier, la synthèse de peroxydes mixtes insaturés.

I - METHODES ANCIENNES

A - *PEROXYDES SYMETRIQUES*

1°) Par autoxydation

La réaction d'autoxydation qui procède selon un mécanisme radicalaire en chaîne peut être utilisée pour la

préparation des peroxydes symétriques lorsque les radicaux intermédiaires sont stabilisés. GOMBERG ([1]) dans son expérience historique sur l'hexaphényléthane a obtenu le peroxyde symétrique correspondant $(C_6H_5)_3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(C_6H_5)_3$ selon le schéma réactionnel :

$$R\text{-}R \rightleftharpoons R^{\cdot} + R^{\cdot}$$

$$R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow ROO^{\cdot}$$

$$ROO^{\cdot} + R^{\cdot} \longrightarrow ROOR$$

2°) *Par oxydation catalysée*

Les peroxydes symétriques peuvent également être préparés, en mélange avec les hydroperoxydes correspondants, par oxydation des hydrocarbures saturés. C'est ainsi que l'oxydation de l'isobutane en présence de bromure d'hydrogène permet d'obtenir un mélange d'hydroperoxyde de t-butyle, de peroxyde de di-t-butyle et de divers produits d'oxydation tels que le t-butanol et le butyraldéhyde ([2]) selon le mécanisme proposé :

$$HBr + O_2 \longrightarrow HOO^{\cdot} + Br^{\cdot}$$

$$Me_3CH + Br^{\cdot} \longrightarrow HBr + Me_3C^{\cdot}$$

$$Me_3C^{\cdot} + O_2 \longrightarrow Me_3COO^{\cdot}$$

$$Me_3COO^{\cdot} + HBr \longrightarrow Me_3COOH + Br^{\cdot}$$

$$Me_3COO^{\cdot} + Me_3C^{\cdot} \longrightarrow Me_3COOCMe_3$$

3°) *Par alcoylation*

Les méthodes d'alcoylation directe du peroxyde d'hydrogène HOOH par les sulfates et les sulfonates d'alcoyles ont connu un développement assez considérable. C'est ainsi que dès 1900 le peroxyde de diéthyle était préparé par BAEYER ([3]) par action du sulfate de diéthyle sur le peroxyde d'hydrogène. De la même manière, on obtient les peroxydes de diméthyle ([4]), de dipropyle ([5]) et de dibutyle ([6]) ainsi que les peroxydes tertiaires de di-t-butyle par exemple.

B - *PEROXYDES DISSYMETRIQUES*

Obtenus à partir d'un hydroperoxyde, par substitution de l'atome d'hydrogène par un groupe convenable :

1°) *Action d'un sulfate d'alcoyle*

Le peroxyde de méthyl-éthyle ([7]) et le peroxyde de méthyl-isopropyle ([8]) sont respectivement obtenus par action des hydroperoxydes d'éthyle et d'isopropyle sur le sulfate de diméthyle.

2°) *Action d'un alcool*

L'alcool réagit sur l'hydroperoxyde par l'intermédiaire d'un carbocation facilement obtenu en milieu acide, pour conduire au peroxyde dissymétrique. Dans certains cas le produit obtenu est cristallisé et stable ce qui permet une caractérisation des hydroperoxydes ; il en est ainsi dans la réaction entre l'hydroperoxyde de t-butyle et le triphénylméthanol ([9]).

3°) *Action d'un ester*

La rupture hétérolytique de la liaison C-O conduit en milieu acide à un carbocation qui, comme dans le cas précédent, réagit avec une molécule d'hydroperoxyde.

4°) *Action d'une oléfine*

Lorsque la double liaison est substituée de telle sorte qu'une addition de type électrophile soit possible en milieu acide, la réaction suivante peut avoir lieu :

$$\text{Me-C(Me)=CH-Me} \xrightarrow{H^+} \text{Me-C}^{+}\text{(Me)-Et} \xrightarrow{\text{t-BuOOH}} \text{EtCMe}_2\text{OOt-Bu} + H^+$$

Lorsqu'un groupe attracteur d'électrons est présent, une addition du type nucléophile en milieu basique est alors possible. Cette réaction est utilisée pour la préparation de peroxydes possédant un groupe fonctionnel.

$$CH_2 = CH\text{-}CN + Me_3COOH \longrightarrow Me_3COOCH_2CH_2CN$$

Les peroxydes de β-hydroxyalcoyle ([10]) et β-amino-alcoyle ([11]) sont ainsi préparés.

5°) *Action d'un halogénure*

Un grand nombre de peroxydes dissymétriques peuvent être obtenus par substitution nucléophile d'un halogénure

selon la réaction :

$$R'X + ROOH \longrightarrow ROOR' + XH$$

En général, l'halogénure d'alcoyle est traité par le sel de sodium ou de potassium de l'hydroperoxyde dans un solvant tel que l'acétone, le dioxanne ou l'alcool, dans lequel l'halogénure alcalin formé est peu soluble ([12]).

Rappelons que toutes les préparations précédentes conduisent à des peroxydes saturés.

Avant d'envisager les méthodes récentes conduisant, par des réactions de couplage radicalaire, à des peroxydes mixtes saturés et insaturés, nous indiquons succinctement les principaux moyens de production des radicaux.

II - PRODUCTION DE RADICAUX

Les radicaux peuvent être formés principalement selon trois procédés. Dans tous les cas, il est nécessaire de fournir à la molécule une certaine énergie correspondant à la rupture homolytique d'une liaison.

1°) Par irradiation

L'énergie nécessaire à cette rupture est fournie par un rayonnement électromagnétique (ultraviolet, visible, rayons X) ou par une radiation corpusculaire (électron de haute énergie, neutron).

2°) *Par rupture homolytique thermique*

L'énergie de la liaison C-C est d'environ 90 kcal/mole et l'excitation thermique pour rompre cette liaison n'est suffisante qu'à des températures supérieures à 350°C. Quelques molécules ayant des liaisons exceptionnellement faibles se décomposent pour donner des radicaux à des températures plus basses (50 à 150°C).

Ainsi les composés azoïques constituent une famille très intéressante comme initiateurs. Parmi eux, l'un des plus utilisés est l'azobisisobutyronitrile (AIBN) dont la durée de demi-vie est de 17h à 60°C et de 1h30 à 80°C.

Pour une réaction monomoléculaire la constante de vitesse est donnée par une équation de la forme :

$$k = 10^{13} \exp(-E_a/RT) \quad sec^{-1}$$

E_a = énergie d'activation d'Arrhénius.

Cette équation indique que le temps de demi-vie d'une molécule serait de 1h à 50°C si elle possédait une liaison dont l'énergie de dissociation était de 25 kcal et de 1h à 150°C si l'énergie de dissociation de la liaison était de 32 kcal.

Il en résulte que les molécules ayant des énergies de liaison comprises entre 25 et 35 kcal/mole peuvent être utilisées comme initiateurs de radicaux dans un domaine de température de 50 à 150°C. Plusieurs types de composés ont des liaisons dont les énergies sont dans ce domaine ; parmi eux les molécules possédant la liaison peroxydique O-O sont très communément utilisées. A partir de celles-ci on peut

observer :

Une scission homolytique monomoléculaire

$$ROOR \longrightarrow 2RO^{\cdot}$$

Les radicaux ainsi produits peuvent ensuite se décomposer selon un mécanisme de β-scission, ou attaquer d'autres molécules présentes dans le milieu et initier un processus radicalaire.

Une décomposition induite

Celle-ci, selon un mécanisme bimoléculaire, peut également avoir lieu. Les radicaux, produits directement ou obtenus par une réaction de décomposition ultérieure, attaquent le peroxyde et provoquent sa décomposition.

La décomposition thermique des peroxydes a été très étudiée, et plus particulièrement celle des peroxydes tertiaires de di-t-butyle et de t-butyl-cumyle.

a) en l'absence d'un composé à hydrogène mobile

Les principaux produits de décomposition observés pour le peroxyde de di-t-butyle sont : l'acétone, le t-butanol, le méthane, l'oxyde d'isobutène, l'éthane et le méthane ([13-14]). Le mécanisme possible est le suivant :

Rupture homolytique de la liaison O-O

$$(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3 \longrightarrow 2(CH_3)_3C\text{-}O^{\cdot}$$

Décomposition du radical t-butoxy par β-scission

$$(CH_3)_3CO^{\cdot} \longrightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + CH_3^{\cdot}$$

$$2CH_3^{\cdot} \longrightarrow C_2H_6$$

On peut également envisager l'action de ces radicaux sur le peroxyde

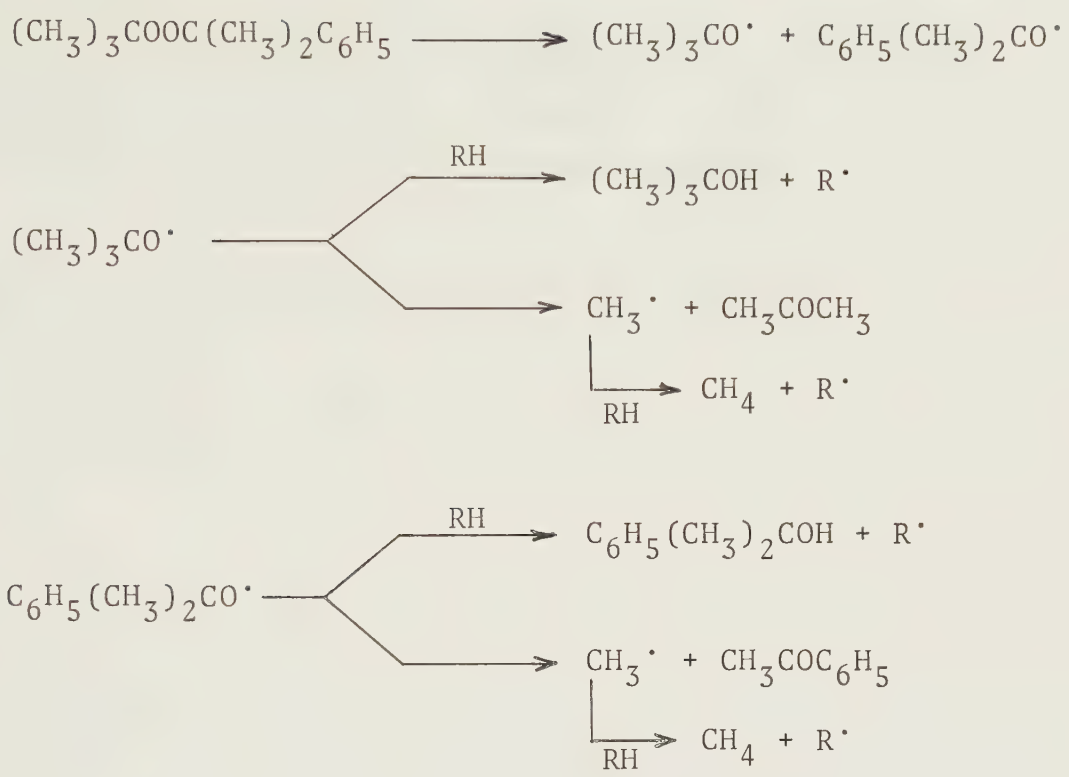
$$\underset{\text{ou } (CH_3)_3CO^{\cdot}}{CH_3^{\cdot}} + (CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3COOC(CH_3)_2 \underset{\cdot CH_2}{|} + \underset{\text{ou } (CH_3)_3COH}{CH_4}$$

$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_2 \underset{\cdot CH_2}{|} \longrightarrow (CH_3)_3CO^{\cdot} + O\underset{CH_2}{\overset{CH_3}{\overset{|}{-}}}C\text{-}CH_3$$

b) <u>en présence d'un composé à hydrogène mobile, RH</u>

Dans ces conditions, les radicaux méthyle et t-butoxy éliminent facilement un atome d'hydrogène à RH ; les rendements en méthane et t-butanol sont donc largement accrus.

En ce qui concerne le peroxyde mixte t-butyl-α-cumyle un mécanisme identique peut être envisagé ([15]).



RH = $C_6H_5C(CH_3)_2H$

Ces résultats ont permis d'étudier la labilité relative de l'atome d'hydrogène de divers solvants en comparant, par exemple, les rendements en cétone et alcool obtenus.

En conclusion, la décomposition par voie thermique des peroxydes n'est jamais une réaction simple ne mettant en jeu qu'un type précis de radicaux.

3°) *Par un système rédox*

La production de radicaux par une réaction d'oxydo-réduction est très intéressante car elle se produit généralement à faible température.

Par exemple, la copolymérisation des mélanges butadiène-styrène effectuée entre 0° et 10°C conduit à des caoutchoucs synthétiques. Le système rédox : ion ferreux - hydroperoxyde de cumyle a été utilisé ([16]), en raison de sa faible énergie d'activation qui est seulement de 12 kcal/mole.

$$Fe^{2+} + C_6H_5(CH_3)_2COOH \longrightarrow Fe^{3+} + C_6H_5(CH_3)_2CO^{\cdot} + OH^-$$

La production de radicaux selon ce procédé a été découverte il y a une cinquantaine d'années ; son développement paraît devoir être encore considérable. Aussi allons nous étudier plus spécialement cette méthode.

III - METHODES RECENTES

A - *DECOMPOSITION DES HYDROPEROXYDES PAR LES IONS METALLIQUES*

La décomposition des hydroperoxydes en présence d'ions métalliques, pouvant subir le transfert d'un électron, c'est-à-dire selon un système oxydo-réducteur, va nous permettre d'envisager la synthèse de peroxydes dissymétriques insaturés.

Le système peroxyde d'hydrogène - ion ferreux est l'exemple le plus ancien ; découvert en 1894 par FENTON, le mécanisme proposé en 1939 par HABER et WEISS ([17]) est, après quelques modifications, celui qui est accepté aujourd'hui.

En présence d'ions ferreux, le peroxyde d'hydrogène peut conduire aux réactions suivantes :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^\cdot$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^\cdot + H^+$$

$$HO^\cdot + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2^\cdot$$

$$HO_2^\cdot + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + H_2O + HO^\cdot$$

La présence du radical HOO· a été confirmée par G.M. COPPINGER ([18]). En effet, si la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des ions métalliques (Cu, Fe, Co) est réalisée en présence d'un antioxydant, le di-t-butyl-2,6 méthyl-4 phénol, on observe la formation du di-t-butyl-2,6 méthyl-4 hydroperoxy-4 phénol.

Dans le cas d'un hydroperoxyde, une réaction d'oxydo-réduction analogue peut avoir lieu ([19]).

$$ROOH + M^{n+} \longrightarrow RO^\cdot + HO^- + M^{(n+1)+} \qquad (1)$$

M étant un élément de transition dans son état de valence le plus bas.

Certains auteurs ([21]) ont envisagé l'activité respective des différents ions pour la décomposition des hydroperoxydes d'alcoyles et ont obtenu l'ordre suivant :

$$Co > Mn > Cu \gg Ni > Fe \geqslant Zn$$

Les ions métalliques utilisés peuvent également accepter un électron avec scission de la liaison OH de l'hydroperoxyde pour donner des radicaux peroxy.

$$ROOH + Me^{n+} \longrightarrow ROO^{\cdot} + H^{+} + M^{(n-1)+} \qquad (2)$$

Il résulte de l'ensemble des réactions précédentes que l'ion métallique peut être utilisé dans ses états de valence M^{n+} et $M^{(n-1)+}$ et qu'une faible quantité d'ions suffit pour décomposer une grande quantité d'hydroperoxyde.

La mise en évidence des radicaux RO$^{\cdot}$ a été faite en réalisant la décomposition de l'hydroperoxyde de t-butyle en solution aqueuse, en présence de butadiène.

$$RO^{\cdot} + H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow (ROC_4H_6)^{\cdot}$$

$$(ROC_4H_6)^{\cdot} \longrightarrow ROCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2^{\cdot}$$

$$(ROC_4H_6)^{\cdot} \longrightarrow ROCH_2{-}{}^{\cdot}CH{-}CH{=}CH_2$$

$$2ROCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2^{\cdot} \longrightarrow (ROCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-})_2 \qquad 85\ \%$$

$$ROCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2^{\cdot} + ROCH_2{-}{}^{\cdot}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow$$

$$ROCH_2CH{=}CH{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH{=}CH_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2OR \qquad 15\ \%$$

Le groupe t-butoxy était détecté comme groupe terminal des dimères et la structure de ces derniers était établie par ozonolyse ([21]).

L'existence des radicaux intermédiaires ROO· a été prouvée par une méthode similaire. En utilisant un excès de butadiène comme solvant, et des ions cobalteux comme catalyseurs, les radicaux ROO· sont captés par le butadiène. Les radicaux résultants réagissent avec une nouvelle molécule d'hydroperoxyde pour donner le dialcoylperoxy-butène correspondant ([22]).

$$ROO^{\cdot} + H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow ROOH_2C{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2$$

$$ROOH_2C{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2 + ROOH + M^{n+} \longrightarrow ROOH_2C{-}CH{=}CH{-}CH_2OOR + M^{(n-1)+} + H^+$$

Dans les mêmes conditions, les radicaux ROO· peuvent donner, en présence d'ions métalliques M^{n+}, un dégagement d'oxygène avec formation d'un carbocation.

$$ROO^{\cdot} + M^{n+} \longrightarrow R^+ + O_2 + M^{(n-1)+}$$

Celui-ci pouvant réagir, dans une étape ultérieure, sur une molécule d'hydroperoxyde comme nous l'avons déjà signalé.

Une application du système rédox peut être développée dans la décomposition des hydroperoxydes en présence de substrats contenant des atomes d'hydrogène labile, RH.

En effet, en l'absence d'ions métalliques, il résulte de la réaction entre un hydroperoxyde et RH un mélange de produits assez complexe ; tandis qu'en leur présence (Cu^+ en particulier) l'hydrogène labile peut être remplacé par un groupe peroxy.

Nous avons déjà considéré la rupture homolytique de la liaison peroxydique et avons constaté qu'elle conduisait à la formation des radicaux oxy du type RO°.

La particularité du système oxydo-réducteur hydroperoxyde-sel métallique est de produire deux types différents de radicaux, les radicaux oxy RO° et peroxy ROO°. Certains auteurs se sont préoccupés d'étudier l'évolution possible des radicaux ROO° en présence d'une oléfine. Pour cela d'autres moyens de production de ces radicaux ont été envisagés.

On utilise par exemple la décomposition thermique d'un hydrocarbure ou d'un composé azoïque ([23]) en présence d'oxygène.

$$R\text{-}R \longrightarrow 2R^\circ \longrightarrow 2ROO^\circ$$

$$R\text{-}N{=}N\text{-}R \longrightarrow N_2 + 2R^\circ \longrightarrow 2ROO^\circ$$

Mais si ces méthodes permettent d'obtenir facilement ROO°, les radicaux R° fixant très rapidement l'oxygène, il n'en demeure pas moins vrai que des réactions radicalaires secondaires peuvent être nombreuses et qu'en définitive la méthode ne paraît pas adaptée pour suivre le comportement des radicaux ROO° vis à vis des oléfines.

KHARASCH ([22]) a étudié la décomposition de l'hydroperoxyde de t-butyle dans certaines oléfines (butadiène et

octène-1) en présence de sel de cobalt, le mécanisme proposé étant le suivant :

Addition des radicaux t-BuOO· à la double liaison

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + t\text{-}BuOO^{\cdot} \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}{\cdot}CH\text{-}CH_2OO\ t\text{-}Bu$$

Elimination d'un hydrogène en présence d'un oxydant qui peut être le sel métallique sous sa valence maximum

$$R\text{-}CH_2\text{-}{\cdot}CH\text{-}CH_2OO\ t\text{-}Bu + Ox \longrightarrow R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2OOt\text{-}Bu + H^{+} + (Ox{+}e)$$

B - RÔLE DES IONS METALLIQUES

Le fait que certaines réactions soient profondément influencées par la présence de faibles quantités de sels de cuivre impose la recherche du rôle de ces derniers. Nous avons déjà signalé la rupture homolytique de certaines liaisons initiée par des ions métalliques considérés comme agents d'oxydo-réduction par transfert d'un électron.

KHARASH et FONO ([24]) ont comparé l'action du peroxyde de benzoyle avec l'octène-1, l'octène-2, le cumène, en présence ou en l'absence de sels de cuivre et ont essayé d'expliquer pourquoi ces derniers agissent, selon les cas, comme inhibiteurs, désactiveurs ou promoteurs, par exemple pour la décomposition de la plupart des peroxydes.

Les sels de cuivre désactivent les radicaux trichlorométhyle dans la réaction de bromation du chloroforme au moyen du N-bromosuccinimide et modifient les résultats de la décomposition du peroxyde de benzoyle dans l'octène-1. La

formation d'un complexe intermédiaire radical- ion métallique est suggérée.

Dans le premier cas, le mécanisme peut alors être schématisé :

$$Cl_3C^{\cdot} + Cu^{+} \longrightarrow Cl_3C^{\cdot}Cu^{+}$$

$$2Cl_3C^{\cdot}Cu^{+} \longrightarrow 2Cu^{+} + Cl_3C\text{-}CCl_3$$

Pour la décomposition du peroxyde de benzoyle dans l'octène-1, la réaction initiale est l'addition du radical benzoyloxy à la double liaison avec formation d'un radical (A) qui évolue de façon différente suivant que l'on est ou non en présence de sel de cuivre.

$$C_6H_5\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}OO\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}O^{\cdot}$$

$$C_6H_5\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}O^{\cdot} + C_5H_{11}\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow C_5H_{11}\text{-}CH_2\text{-}{}^{\cdot}CH\text{-}CH_2O\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}C_6H_5 \quad (A)$$

En l'absence de Cu^{+}

Le radical (A) subit pour une grande part un phénomène de dismutation

$$2A \longrightarrow C_5H_{11}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2O\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}C_6H_5 + C_5H_{11}\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2O\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_2$$

ou peut s'additionner à nouveau sur l'octène-1 pour conduire à des produits de poids moléculaires élevés.

En présence de Cu^+

Le radical (A) est piégé selon une réaction réversible

$$C_6H_5CO_2C^{\cdot}{}_8H_{16} + Cu^+ \rightleftharpoons C_6H_5CO_2C^{\cdot}{}_8H_{16}Cu^+$$

Il peut attaquer une molécule de peroxyde

$$C_6H_5CO_2C^{\cdot}{}_8H_{16}Cu^+ + (C_6H_5COO)_2 \longrightarrow$$

$$C_6H_5CO_2C_8H_{15} + C_6H_5COOH + C_6H_5CO_2^{\cdot} + Cu^+$$

Ceci est vérifié par le fait que l'on obtient du benzoate d'octényle et de l'acide benzoïque en quantité équimoléculaire.

Ce mécanisme n'est pas le seul à pouvoir expliquer les résultats observés, mais la décomposition du peroxyde de benzoyle dans le cumène ainsi que certains effets de solvant paraissent en faveur de l'intervention du complexe intermédiaire radical-cuivre.

Les sels de cuivre pourraient alors être considérés comme des "pièges à radicaux" capables de modifier les réactions par leur aptitude à former, avec les radicaux libres, des composés intermédiaires, sans pour cela inhiber ou retarder nécessairement les réactions. Cependant leur rôle ne paraît pas entièrement élucidé. Ils servent aussi d'initiateurs pour la décomposition des hydroperoxydes en radicaux libres susceptibles d'induire des réactions ultérieures. Leur facilité de complexation permet dans certains cas d'influencer très largement l'évolution de diverses réactions.

C) ELIMINATION DES ATOMES D'HYDROGENE PAR LES RADICAUX

La réaction d'élimination d'un atome d'hydrogène est fréquente en présence de radicaux. Si R'H est un composé à hydrogène labile et R· un radical libre la réaction suivante peut être envisagée

$$R^{\cdot} + R'H \longrightarrow \left[R \ldots H \ldots R' \right] \longrightarrow RH + R'^{\cdot}$$

Celle-ci implique un état de transition dans lequel une liaison est partiellement formée avec R et partiellement rompue avec R'. La formation de RH provient donc principalement de la rupture facile de R'H. Le radical R·, qui forme une liaison RH solide, réagissant avec un substrat R'H à hydrogène labile, peut rendre particulièrement facile les réactions de transfert d'hydrogène.

Les vitesses d'élimination d'hydrogène sont influencées par des effets polaires et par les énergies des liaisons qui sont rompues ou formées.

En série aliphatique, la vitesse d'élimination d'un atome d'hydrogène croît dans l'ordre :

primaire < secondaire < tertiaire.

Cet ordre est indépendant de la nature du radical attaquant et peut facilement être expliqué par l'énergie des liaisons qui sont rompues ([25]).

H_3C-H	.....	102	kcal. $mole^{-1}$
H_3C-CH_2-H	.....	98	
$(H_3C)_2-CH-H$	.....	94	
$(H_3C)_3-C-H$	.....	90	

Cependant d'autres facteurs influent sur la réaction d'élimination d'hydrogène puisque la sélectivité varie avec la nature du radical attaquant ; par exemple le rapport des vitesses pour l'élimination des hydrogènes primaires et tertiaires est de 1/50 pour le radical $CH_3^{\cdot}$ et seulement 1/4 pour le radical $Cl^{\cdot}$.

Il faut tenir compte également de l'énergie des liaisons qui sont formées. On peut constater en effet que, pour la rupture d'une même liaison C-H par les halogènes, l'ordre qui est $F > Cl > Br$ est identique à celui des énergies des liaisons X-H formées.

La comparaison de la réactivité des radicaux $CH_3^{\cdot}$ et $Cl^{\cdot}$ nous permet de distinguer la plus grande sélectivité du $CH_3^{\cdot}$ par rapport aux différents types d'atomes d'hydrogène et sa moins grande réactivité car l'énergie d'activation requise est plus grande. Cette différence entre sélectivité et réactivité d'un radical peut trouver une explication dans la relation liant l'énergie d'activation à la chaleur de réaction [26-27].

Deux autres facteurs influent fréquemment sur les vitesses d'élimination de l'hydrogène ; il s'agit des effets polaires et des effets de solvant. Les premiers sont illustrés par la réactivité des radicaux $CH_3^{\cdot}$ et $Cl^{\cdot}$ par rapport aux atomes d'hydrogène de l'acide propionique. Le radical $CH_3^{\cdot}$ attaque de préférence l'hydrogène en α du groupe carbonyle, alors que le radical $Cl^{\cdot}$ réagit plus facilement en β. [28].

L'effet de solvant est beaucoup plus rare dans les réactions radicalaires que dans les réactions ioniques ; cependant il arrive parfois qu'il soit important, par exemple dans la chloration du diméthyl-2,3 butane. La répartition des produits chlorés obtenus est profondément modifiée si l'on utilise le tétrachlorure de carbone (chloro-1, 10 %) [29]. En présence de CCl_4, le radical $Cl^{\cdot}$ est très réactif et montre peu de sélecti-

vité, tandis que dans le benzène il est stabilisé par formation de complexes ce qui augmente sa sélectivité.

En résumé, l'élimination des atomes d'hydrogène d'une molécule par un atome ou un radical est fonction des énergies d'activation. En utilisant l'hypothèse de l'état de transition, les variations dans les énergies d'activation peuvent être attribuées aux énergies des liaisons qui sont formées ou rompues, ainsi qu'aux effets polaires entre les radicaux et les différentes molécules. Lorsque l'influence de ces derniers est négligeable, nous avons indiqué que l'élimination de l'atome d'hydrogène a lieu selon l'ordre primaire < secondaire < tertiaire.

Lorsqu'une liaison C-H primaire est située en α d'une double liaison son énergie a été estimée à 77 kcal. $mole^{-1}$ ([25]) ou plus récemment à 85 kcal. $mole^{-1}$ ([30]). Il en résulte que l'élimination d'un atome d'hydrogène en position allylique sera favorisée en raison également de l'énergie de résonance du radical obtenu.

D) MECANISME DE PEROXYDATION

Le rôle des radicaux était, à l'origine, mal connu. On a pensé que la peroxydation des oléfines à l'aide d'un hydroperoxyde provenait de l'addition du radical peroxy sur la double liaison suivie de la perte d'un atome d'hydrogène pour donner par exemple le peralkoxy-1 octène-2 à partir de l'octène-1. Cependant, les résultats obtenus à partir de composés tels que le cumène et la cyclohexanone ([31]) montrent que l'élimination de l'atome d'hydrogène doit se faire dans ces deux cas comme étape initiale, l'addition du radical peroxy n'étant pas une possibilité raisonnable. Un nouvel examen de l'exemple fourni par l'octène-1 a montré la présence de

peralkoxy-3 octène-1, produit provenant certainement de l'élimination de l'hydrogène avant addition du radical peroxy.

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow R\text{-}{\cdot}CH\text{-}CH{=}CH_2 \longleftrightarrow R\ CH{=}CH\text{-}{\cdot}CH_2$$

Si l'on considère les radicaux provenant de la décomposition de l'hydroperoxyde de t-butyle par un système rédox, en présence d'un substrat réactif, on peut envisager les principales réactions suivantes :

$$(CH_3)_3CO^{\cdot} + RH \longrightarrow (CH_3)_3COH + R^{\cdot} \qquad (1)$$

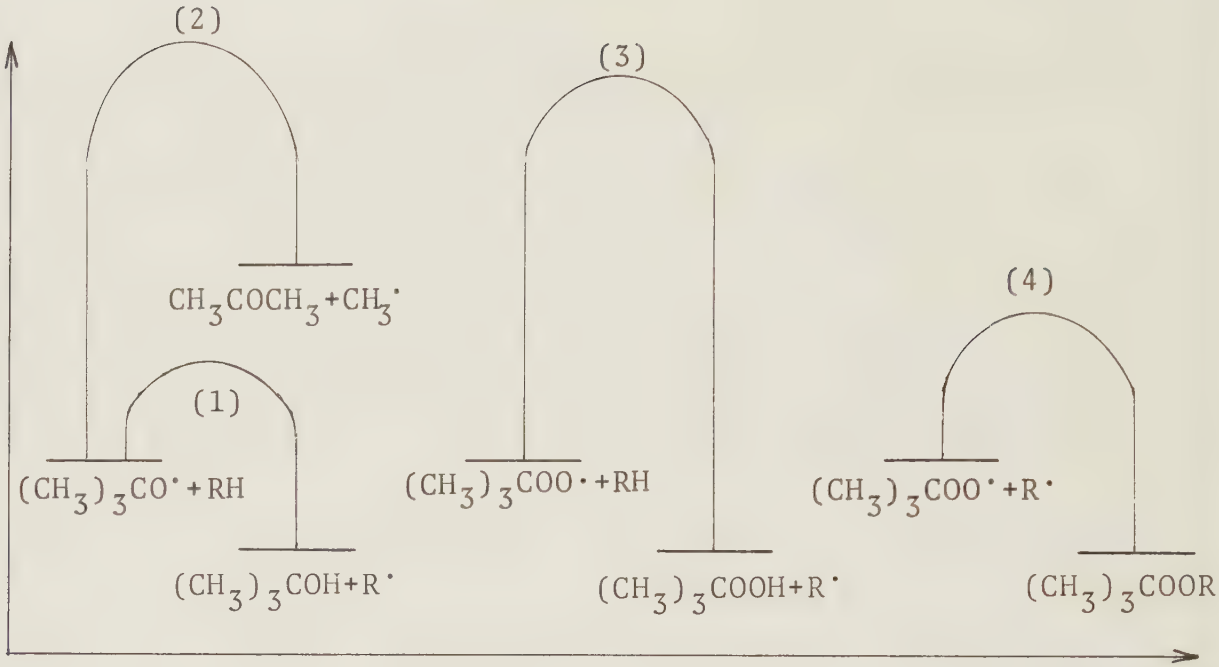
$$(CH_3)_3CO^{\cdot} \longrightarrow CH_3COCH_3 + CH_3^{\cdot} \qquad (2)$$

$$(CH_3)_3COO^{\cdot} + RH \longrightarrow (CH_3)_3COOH + R^{\cdot} \qquad (3)$$

$$(CH_3)_3COO^{\cdot} + R^{\cdot} \longrightarrow (CH_3)_3COOR \qquad (4)$$

$$(CH_3)_3COO^{\cdot} + (CH_3)_3COOH \longrightarrow (CH_3)_3COH + O_2 + (CH_3)_3CO^{\cdot} \qquad (5)$$

L'importance relative des réactions précédentes sera fonction des énergies d'activation et des enthalpies de chacune d'elles.



Les courbes de variation d'énergie correspondant aux réactions (1), (2), (3) et (4) ([32]) indiquent clairement que les deux types de radicaux RO· et ROO· engendrés au sein d'un substrat réactif auront chacun un comportement essentiellement différent.

Le radical t-butoxy peut participer à deux réactions compétitives

- Elimination d'un atome d'hydrogène d'un substrat selon la réaction (1).
- β-scission correspondant à un affaiblissement très important de l'énergie de la liaison C-C (7 kcal. $mole^{-1}$ au lieu de 80 environ réaction (2)).

Les niveaux d'énergie et les enthalpies d'activation sont en faveur de la réaction d'élimination. Celle-ci peut également avoir lieu par l'intermédiaire du radical

t-butyl peroxy (réaction (3)) ; cependant dans ce dernier cas, l'énergie d'activation est plus élevée.

Des considérations énergétiques précédentes, il résulte que les deux types de radicaux formés auront des rôles essentiellement différents.

Le radical t-butoxy peut éliminer facilement un hydrogène du substrat pour former le radical R· et le couplage des radicaux t-butyl peroxy et R· serait alors facilité par une faible énergie d'activation.

Dans ces conditions, on doit obtenir autant de molécules d'alcool t-butylique que de peroxyde dissymétrique, ce qui a pu être vérifié dans de nombreux cas. Cette constatation tout en n'étant pas une preuve de l'élimination de l'hydrogène par le radical t-butoxy, constitue cependant une présomption en faveur de cette interprétation.

FARMER et MOORE ([33]) montrent que le cyclohexène, chauffé avec le peroxyde de di-t-butyle à 140°C, conduit au déhydrodimère ce qui indique que le radical t-BuO· arrache vraiment l'hydrogène au cyclohexène. D'autre part, lorsqu'on irradie une solution de peroxyde de di-t-butyle dans le vinyl-4 cyclohexène (2537 Å) à 40°C sous azote, au moins 80 % de l'oléfine transformée est du déhydrodimère, confirmant l'aptitude du radical t-BuO· à éliminer l'hydrogène du vinyl-4 cyclohexène plutôt qu'à s'additionner, dans ces conditions, sur les doubles liaisons de l'oléfine.

KHARASCH et FONO ([31]) devaient rejeter leur première hypothèse dans laquelle l'étape initiale était une addition du radical peroxy à la double liaison. Ils proposaient un mécanisme général pour la formation d'une molécule de peroxyde par une réaction catalysée par les ions métalliques entre un composé à hydrogène labile et un hydroperoxyde.

$$(CH_3)_3COOH + Cu^+ \longrightarrow (CH_3)_3CO^\cdot + Cu^{++} + OH^- \quad (1)$$

$$(CH_3)_3CO^\cdot + RH \longrightarrow (CH_3)_3COH + R^\cdot \quad (2)$$

$$R^\cdot + (CH_3)_3COOH \longrightarrow \left[R^\cdot HOOC(CH_3)_3\right] \quad (3)$$

$$(CH_3)_3COOH + Cu^{++} \longrightarrow (CH_3)_3COO^\cdot + Cu^+ + H^+ \quad (4)$$

$$(CH_3)_3COO^\cdot + RH \longrightarrow \left[R^\cdot HOOC(CH_3)_3\right] \quad (5)$$

$$\left[R^\cdot HOOC(CH_3)_3\right] + \text{oxydant} \longrightarrow ROOC(CH_3)_3 + (ox + e) + H^+ \quad (6)$$

L'oxydant pouvant être Cu^{++} ou une molécule d'hydroperoxyde.

Certains auteurs, parmi lesquels J.A. BIGOT ([34]), ont mis en doute l'existence des radicaux complexes formés au cours des réactions (3) et (5), car d'une part ces complexes n'ont jamais été mis en évidence du point de vue expérimental, et d'autre part ils feraient intervenir une liaison hydrogène dont la tendance serait de donner une réaction de transfert entre le groupe peroxy et le composé à hydrogène labile plutôt qu'une élimination comme le suppose la réaction (6).

Faisant intervenir une "association" entre certains radicaux et les ions métalliques, KOCHI ([23]) devait envisager le mécanisme suivant :

$$(CH_3)_3COOH + Cu^I \longrightarrow (CH_3)_3CO^\cdot + Cu^{II}\,OH \quad (1)$$

$$Cu^{II}\,OH + (CH_3)_3COOH \longrightarrow Cu^{II}\,OOC(CH_3)_3 + H_2O \quad (2)$$

$$(CH_3)_3CO^\cdot + RH \longrightarrow (CH_3)_3COH + R^\cdot \quad (3)$$

$$R^\cdot + Cu^{II}\,OOC(CH_3)_3 \longrightarrow ROOC(CH_3)_3 + Cu^I \quad (4)$$

La dernière étape (réaction 4) était expliquée par un transfert de complexant.

Etudiant la peroxydation du vinyl-4 cyclohexène, SHELTON et HENDERSON ([36]) concluent que tout se passe comme si, par une réaction rédox, l'hydroperoxyde engendrait des radicaux RO· et ROO· selon la réaction globale :

$$2ROOH \xrightarrow{Me^+} RO\cdot + ROO\cdot + H_2O$$

Sans présager davantage des intermédiaires possibles entre les divers radicaux et les ions métalliques, dont il est difficile de montrer expérimentalement l'existence et dont le rôle n'est pas clairement établi, ils admettent, pour la peroxydation substitutive (où RO· et ROO· sont présents), que le peroxyde ROOR' peut être formé par élimination initiale de l'hydrogène du substrat par RO· et couplage de ROO· avec R'· selon les réactions :

$$RO\cdot + R'H \longrightarrow ROH + R'\cdot$$

$$R'\cdot + ROO\cdot \longrightarrow ROOR'$$

Tandis que les réactions :

$$ROO\cdot + R'H \longrightarrow ROOH + R'\cdot$$

et $$RO\cdot + R'\cdot \longrightarrow ROR'$$

ne doivent pratiquement pas intervenir, du fait d'une énergie d'activation élevée pour la première, et des considérations de Mc BAY ([37]) sur les couplages radicalaires pour la seconde. Mc BAY fait intervenir un champ de répulsion des substituants semblables et une disponibilité électronique du site radicalaire ;

dans ces conditions le couplage devrait tendre à faire rencontrer des radicaux différents. En admettant le caractère électrophile $RO_2^{\cdot} > RO^{\cdot} \gg R'^{\cdot}$, on peut s'attendre à ce que, en présence de concentrations comparables des trois radicaux, le produit principal soit ROOR' et non ROR' ou R'R'.

Dans l'alcoxylation avec ROOR (où ROO· est absent) ROR' peut être formé de la même manière par couplage entre RO· et R'· quand la concentration de RO· est suffisamment importante. Quand RO· est en très petite concentration, comme dans la photolyse lente du peroxyde de di-t-butyle, le couplage de R'· avec lui-même est favorisé pour donner le déhydrodimère R'-R'.

TECHNIQUES

ET METHODES GENERALES

I - TECHNIQUES GENERALES

A - *CONSTANTES PHYSIQUES*

- Les points de fusion sont pris au banc chauffant de KOFLER. Les températures de fusion et d'ébullition ne sont pas corrigées.

- Les indices de réfraction sont déterminés à 20°C au réfractomètre d'ABBE (Carl Zeiss).

- Les mesures de pouvoir rotatoire sont faites avec un polarimètre JOBIN et YVON, modèle "Berry" sur les liquides purs ou avec un polarimètre électronique PERKIN-ELMER 141 sur les composés en solution ($C \# 0{,}01 g/cm^3$).

B - *CHROMATOGRAPHIE D'ABSORBTION LIQUIDE-SOLIDE*

Cette technique a été très utilisée pour la purification des peroxydes et pour la séparation des produits de réduction.

L'adsorbant utilisé est l'alumine soit de marque PROLABO, alumine neutre calibrée entre les modules AFNOR 18-23 ; soit de marque WOELM, alumine neutre d'activité variable. Des fractions de 20 cm^3 sont séparées à l'aide d'un collecteur de fractions universel PLEUGER modèle "J".

C - *CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE-(C.P.G.)*

Cette technique a été très précieuse pour identifier et doser les constituants d'un mélange, pour vérifier la pureté des composés, pour préparer des échantillons purs.

Les différents appareils utilisés sont les suivants :

Marque & type	Usage	Colonnes		Gaz vecteur	Détection
		L m	D cm		
SHANDON FB-4	Analytique	2 à 4	0,32	Azote	Ionisation de flamme
AEROGRAPH VARIAN 1520 §	Analytique	1,5 à 4 1,5	0,32 0,64	Azote Hydrogène	Ionisation de flamme Catharomètre
AEROGRAPH VARIAN 1200 §§	Analytique	1,5 à 4	0,32	Azote	Ionisation de flamme
AEROGRAPH A-700	Préparatif	6	0,96	Hydrogène	Catharomètre

Tableau 1

§ Cet appareil est équipé d'une programmation de température multilinéaire par panneau Matrix.

§§ Cet appareil permet une programmation de température linéaire.

Les colonnes que nous avons utilisées sont présentées dans le tableau 2 et seront désignées, dans la suite de l'exposé, par les abréviations indiquées.

Phase stationnaire	Support solide (granulométrie, Mesh)	Taux d'imprégnation, %	Désignation
SILICONE SE 30	Chromosorb W 60/80 Aw. DMCS §	5 à 20	SE
CARBOWAX 20M	Chromosorb P 60/80	30	CX 20M
CARBOWAX 1500	Chromosorb W 80/100 Aw. DMCS §	20	CX 1500
PHOSPHATE DE TRICRESYLE	Chromosorb S 72/85	20	TCP
ADIPATE DE POLYETHYLENE GLYCOL	Chromosorb S 72/85	20	PEGA
HYPROSE SP-80	Chromosorb W 60/80 HMDS §§	20	HE
VERSAMID 900	Chromosorb W 60/80	20	VD
SQUALENE	Chromosorb W 60/80	20	SQ

§ lavé aux acides et traité au diméthylchlorosilane

§§ traité à l'hexaméthyldisilazane.

Tableau 2

Les études par chromatographie en phase gazeuse ont été réalisées à l'aide des colonnes dont la nature du remplissage est indiquée dans le tableau 2. Les essais de séparation ont toujours été faits sur plusieurs phases. On regroupe dans le tableau 3 les phases stationnaires en fonction des applications pour lesquelles les meilleures séparations ont été observées.

Phases	Principales applications
CARBOWAX 20M	Carbures et alcools saturés et insaturés
CARBOWAX 1500	Carbures saturés et insaturés
PHOSPHATE DE TRICRESYLE	Cis et trans-p-menthènes-8
HYPROSE SP 80	Alcools insaturés
VERSAMID 900	Alcools et cétones bicycliques
SQUALENE	Cis et trans-pinanes

Tableau 3

D - SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

Les spectres sont enregistrés sur des spectrographes PERKIN-ELMER 137 Infracord à prisme en NaCl (4000-700 cm^{-1}) et PERKIN-ELMER 237 à réseaux (4000-625 cm^{-1}). Les liquides sont examinés à l'état pur en film,et les solides, soit en solution, soit en suspension dans le nujol.

Les spectres de précision sont effectués en solution sur un spectrographe BECKMAN IR 12 (4000-200 cm^{-1}), équipé de 4 réseaux.

E - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (R.M.N.)

Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre VARIAN A-60 A fonctionnant sur 60 MHz. Le solvant est le tétrachlorure de carbone additionné de 5 % de tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont exprimés en δ ppm par rapport au TMS pris comme référence (δ=o).

F - SPECTROGRAPHIE DE MASSE

Les spectres sont enregistrés sur un spectrographe de masse A.E.I. type MS 12.

G - ANALYSE ELEMENTAIRE

Toutes les analyses élémentaires des produits peroxydiques ont été effectuées au laboratoire à l'aide d'un appareil automatique pour la semi-micro-analyse par combustion (HERRMANN-MORITZ),sur des échantillons de 15 à 25 mg.

II - METHODES GENERALES

A - *DOSAGE DES PEROXYDES*

Les méthodes de dosage sont basées sur la détermination de l'oxygène actif contenu dans les peroxydes. Le fait qu'aucune méthode simple n'ait trouvé d'application universelle, dépend des différences de réactivité de chacune des classes de peroxydes et du milieu dans lequel le dosage est réalisé.

Pour les hydroperoxydes, la méthode iodométrique est très largement utilisée. Elle est basée sur la réduction du groupe hydroperoxy par l'ion iodure avec libération quantitative d'iode.

$$ROOH + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow ROH + H_2O + I_2$$

Plusieurs variantes ont été appliquées aux méthodes originales de LEA ([38]) et WHEELER ([39]). Récemment MAIR et GRAUPNER ([40]), faisant une étude critique des facteurs qui interviennent sur le pouvoir réducteur des iodures dans divers milieux , ont conclu que, pour les composés faciles à réduire (hydroperoxydes, peroxydes de diacyles, peracides), la méthode de WAGNER, SMITH et PETERS ([41]) est satisfaisante.

Notons que d'autres méthodes ont été indiquées ; elles sont basées sur la technique de réduction des peroxydes par les ions ferreux ou stanneux ([42]).

On a pris l'habitude de définir l'indice de peroxyde (IP) comme étant le nombre de milliéquivalents d'oxygène actif mis en jeu par mille grammes d'oxydat. Pour un hydroperoxyde pur de masse molaire M (en grammes), l'indice de peroxyde calculé est égal à : $\frac{2.10^6}{M}$

Pour notre part, nous avons dosé les hydroperoxydes soit par la méthode de WHEELER, soit par celle de WAGNER.

Dans le premier cas, l'échantillon (0,1 à 0,3 g) est dissous dans 20 cm^3 d'une solution d'acide acétique et de chloroforme (3/2 en volume) ; 2 cm^3 d'une solution aqueuse saturée d'iodure de potassium sont ajoutés. Après 15 minutes à l'obscurité, on dilue par 15 cm^3 d'eau distillée et on dose l'iode libérée par une solution titrée de thiosulfate de sodium.

Dans le cas de la méthode de WAGNER, l'échantillon est dissous dans un mélange d'isopropanol (40 cm^3) et d'acide acétique (2 cm^3). 10 cm^3 d'une solution saturée d'iodure de sodium dans l'isopropanol sont ajoutés. L'ensemble est porté au reflux pendant 15 minutes. Le dosage iodométrique est effectué par une solution titrée de thiosulfate de sodium.

Pour les peroxydes de dialcoyles la réduction par l'ion iodure n'est généralement pas totale, même en milieu acide fort, ce qui rend la plupart des dosages non concluants. Dans notre cas particulier, elle conduit à des résultats voisins de zéro. Nous avons donc dosé les hydroperoxydes en mélange avec les divers composés insaturés utilisés par la méthode de WHEELER.

B - *PEROXYDATION*

La peroxydation t-butylique est effectuée dans un excès de substrat afin de favoriser la monosubstitution. Le mode opératoire est inspiré de la méthode de KHARASCH ([31]) dans chacun des deux cas :

1er cas : Le catalyseur, chlorure cuivreux, est ajouté petit à petit dans le mélange agité, constitué par exemple de 0,25 mole d'hydroperoxyde de t-butyle et 1 mole de substrat. La concentra-

tion totale en catalyseur est variable, de 0,2 à 1 mole pour cent par rapport à l'hydroperoxyde initial.

2ème cas : Le catalyseur (1 mole %) est ajouté en une seule fois dans le mélange agité : hydroperoxyde-substrat, et la température est maintenue constante (70°C dans la plupart des cas) pendant la durée de la réaction.

Des dosages iodométriques effectués à intervalles réguliers sur le mélange réactionnel permettent de suivre la décomposition de l'hydroperoxyde. On constate que celle-ci est fonction du composé à peroxyder, mais qu'en général, après 5 à 7 heures de réaction, 70 à 80 % de l'hydroperoxyde ont disparu et sa vitesse de décomposition est alors très lente.

Le chauffage est arrêté, le mélange réactionnel est séché sur Na_2SO_4 puis filtré pour séparer le desséchant et le catalyseur.

La distillation permet d'éliminer les produits légers, alcool t-butylique formé, hydroperoxyde n'ayant pas réagi, carbure en excès. Le résidu constitue le produit brut de la réaction.

Nous avons vérifié que le fait de réaliser la peroxydation sous atmosphère inerte n'en modifie pas les résultats.

C - *PURIFICATION DES PEROXYDES*

La température de la réaction de peroxydation doit être choisie de telle manière que la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde dans le substrat soit suffisamment grande afin d'avoir des temps réactionnels raisonnables, mais

pas trop élevés, car une décomposition du peroxyde formé est alors observée.

$$ROOR' \longrightarrow RO^{\cdot} + R'O^{\cdot}$$

En réalité, les conditions expérimentales seront choisies de telle façon que cette décomposition soit minimum ; cependant, dans aucun cas, elle n'est totalement négligeable. La peroxydation étant réalisée avec un excès de substrat, les radicaux alkoxy formés peuvent éliminer un atome d'hydrogène et donner les alcools ROH et R'OH. Lorsque R n'est pas un groupe tertiaire, l'élimination de l'atome d'hydrogène porté par le même atome de carbone que l'oxygène du radical libre peut avoir lieu par suite de l'affaiblissement de l'énergie de liaison (type β-scission) et conduire à une fonction carbonyle.

La décomposition des peroxydes doit entraîner dans ces conditions la présence des alcools et cétones correspondants.

D'autre part, il a été montré que les hydroperoxydes pouvaient être des agents d'époxydation des oléfines ([43]), le mécanisme proposé faisant intervenir des interactions oléfine-hydroperoxyde. Cette observation nous permet d'envisager la présence d'époxyde au cours de nos réactions de peroxydation.

Les considérations précédentes nous conduisent donc à envisager dans tous les cas une purification du produit brut de réaction afin d'éliminer les inévitables produits de décomposition provenant de la rupture homolytique de la liaison O-O et de divers autres produits provenant de réactions secondaires par exemple l'époxyde correspondant à l'oléfine de départ.

Il n'est pas possible d'envisager un fractionnement classique par distillation du produit brut de réaction, car il faut rechercher une technique de purification pour laquelle la décomposition des produits soit minimum.

La chromatographie en phase liquide-solide, sur colonne ou en couches minces, utilisant l'alumine ou le gel de silice a été principalement utilisée pour la séparation et la purification des peroxydes.

Cette technique est très intéressante dans notre cas, car nous avons à séparer principalement des composés polaires, alcool, cétones ..., d'une fraction peroxydique pratiquement apolaire et de ce fait peu retenue par l'adsorbant.

Dans ces conditions, nous avons utilisé principalement l'alumine neutre PROLABO ou WOELM plus ou moins désactivée par addition d'eau distillée (0 à 10 % en poids).

Nous avons travaillé avec 20 à 100 fois le poids d'alumine par rapport à la substance à chromatographier. Celle-ci est en solution, de 1 à 5 %, dans l'éther de pétrole (Eb $<50°C$). L'élution est réalisée par des mélanges éther de pétrole-benzène, benzène pur, mélanges benzène-éther éthylique et finalement éther. Des fractions de 20 cm^3 sont recueillies à l'aide d'un collecteur de fractions. Le solvant est éliminé sous vide dans une étuve à la température la plus basse possible. Les fractions sont étudiées par spectrométrie infrarouge et analysées par chromatographie en phase gazeuse pour les produits non peroxydiques.

D - IDENTIFICATION DES PEROXYDES

Les spectres infrarouges d'un grand nombre d'hydroperoxydes et de peroxydes ont été réalisés, et il a été montré que la liaison peroxydique absorbait dans la région 830-915 cm^{-1}. La difficulté d'identification de la bande d'absorption de la liaison O-O des peroxydes et hydroperoxydes, réside dans le fait que les alcools correspondants absorbent dans la même région.

La méthode spectroscopique, nous sera cependant d'un très grand intérêt dans l'étude de la pureté des fractions isolées par chromatographie sur alumine.

Les peroxydes mixtes (t-butyl-alcényle ou cycloalcényle) sont décelables non seulement par l'absorption due à la liaison O-O, qui est assez mal définie, mais aussi par les absorptions du groupe t-butyle ([44]), et de la liaison C-O. Les impuretés pouvant souiller les peroxydes étant, comme nous l'avons déjà vu, des alcools, des cétones et des époxydes, la spectrographie infrarouge sera en mesure de nous informer sur la présence ou l'absence de ces divers produits non peroxydiques. La pureté des peroxydes sera ensuite confirmée par les méthodes habituelles.

E - REDUCTION DES PEROXYDES

Afin de pouvoir déterminer les positions de peroxydation sur la molécule étudiée, il est nécessaire de transformer les peroxydes obtenus en des composés facilement identifiables selon une méthode ne risquant pas de modifier ces positions et permettant ainsi de les déterminer sans ambiguité.

Nous avons déjà vu que la décomposition thermique des peroxydes peut conduire aux alcools et cétones correspondants. Ceci permet de penser que cette méthode serait applicable et que l'identification des produits hydroxylés et carbonylés conduirait à la détermination de la structure des peroxydes initiaux. En réalité, la décomposition thermique des peroxydes est complexe, et les radicaux issus de la rupture homolytique de la liaison O-O peuvent subir un grand nombre de réactions, dégradation, couplage, dismutation et de ce fait conduire à de nombreux produits.

Il en résulte que cette méthode paraît difficilement applicable pour l'identification des positions réactives des diverses molécules ; aussi avons-nous envisagé la rupture de la liaison peroxydique par réduction.

Bien que les peroxydes soient moins réactifs que les hydroperoxydes vis à vis des agents de réduction, les peroxydes de di-méthyle et de méthyl-éthyle ont été respectivement transformés en méthanol, en méthanol et éthanol par le chlorure stanneux. Le peroxyde de di-éthyle n'est réduit que par l'hydrogène naissant (zinc en milieu acide) ou par réduction catalytique, la réduction du type BOUVEAULT et BLANC ne donne aucun résultat. Le peroxyde de di-t-butyle est extrêmement stable ; l'hydrogénation catalytique n'a lieu que sous pression et à température élevée ([6]).

L'aluminohydrure de lithium a été proposé comme agent de réduction, mais il a été montré que la plupart des peroxydes réagissent très faiblement.([45]).

Après plusieurs essais, nous avons retenu deux techniques de réduction pour les peroxydes dissymétriques insaturés.

La première nous permet de réduire les peroxydes en alcools insaturés tandis que la seconde entraîne une saturation totale de la molécule. L'étude des alcools insaturés est souvent délicate. Par chromatographie en phase liquide-solide sur alumine la séparation des diverses familles est difficile, certains isomères présents en faible quantité pouvant ne pas être isolés. Cette difficulté apparaît également en chromatographie en phase gazeuse. La réduction des peroxydes en alcools insaturés présente cependant l'avantage de conduire généralement à un nombre d'isomères plus faible que la saturation totale, mais avec les alcools saturés correspondants, nous observons une meilleure séparation par chromatographie sur alumine et en phase gazeuse. Nous effectuerons donc de façon systématique les deux procédés de réduction et les mélanges réduits seront étudiés selon les deux techniques chromatographiques. Les résultats qualitatifs et quantitatifs obtenus sur les alcools insaturés pourront être complétés et confirmés par ceux obtenus à partir des alcools saturés.

1°) *Réduction par l'hydrogène naissant*

Nous nous sommes proposés d'étudier une méthode de réduction sélective, dans laquelle la rupture de la liaison peroxydique ne s'accompagnerait pas de la saturation de la double liaison du peroxyde dissymétrique insaturé.

Les méthodes utilisant l'hydrogène naissant, zinc en milieu acide, sodium en milieu alcoolique, peuvent entraîner une décomposition du peroxyde à réduire, du fait de l'acidité ou de l'alcalinité du milieu réactionnel.

Nous avons proposé la réduction par le sodium et l'eau du peroxyde en solution dans l'éther. Cette méthode nous a conduit, dans la majorité des cas, à des réductions quasi

totales de la fonction peroxydique et nous avons toujours constaté une grande sélectivité dans le maintien de l'insaturation du groupe organique.

2°) *Réduction catalytique*

Les peroxydes en solution alcoolique sont réduits par l'hydrogène en présence d'un catalyseur, platine d'Adams ou nickel de Raney. L'absorption a lieu sous pression atmosphérique et à la température ambiante. L'appareil à hydrogéner étant en relation avec un gazomètre, le volume gazeux absorbé peut facilement être déterminé et comparé au volume théorique.

La rupture de la liaison peroxydique s'accompagne d'une saturation de la double liaison du groupe organique. La méthode permet donc d'obtenir des alcools saturés. La position de la fonction hydroxyle dans la molécule, correspond à la position de peroxydation de l'oléfine.

La durée de la réaction est variable selon la quantité de peroxyde, sa nature, l'activité du catalyseur. Les traces de peroxydes non réduits sont éliminées par chromatographie sur alumine.

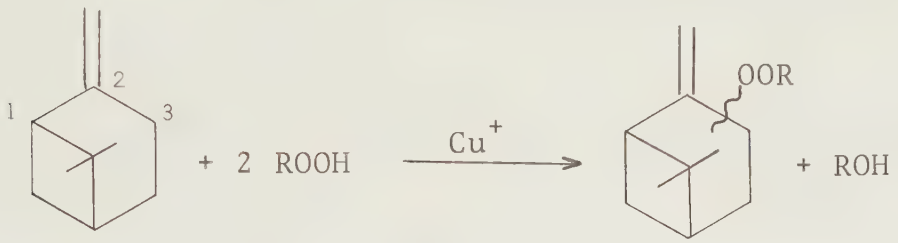
PREMIERE PARTIE

PEROXYDATION
DE
COMPOSES TERPENIQUES BICYCLIQUES INSATURES

CHAPITRE I

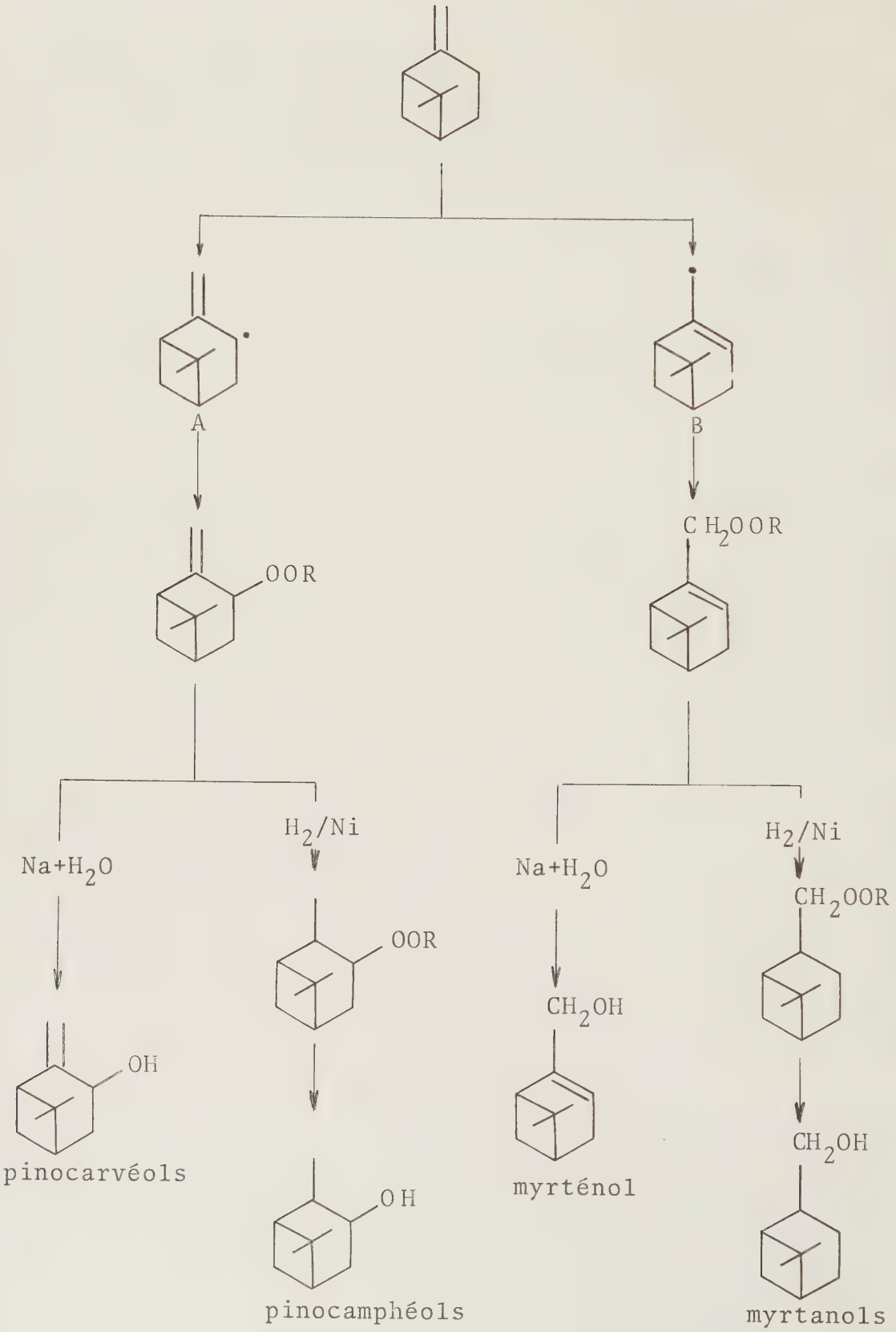
PEROXYDATION DU β-PINENE

L'action d'un hydroperoxyde sur le β-pinène en présence d'un sel de cuivre doit conduire à la formation de peroxydes ; en effet, la molécule de substrat possède une double liaison avec des atomes d'hydrogène allyliques.



En réalité, la molécule de β-pinène possède une seule position où l'élimination d'un atome d'hydrogène soit possible, c'est le carbone allylique en position 3. L'atome d'hydrogène fixé sur le carbone 1, quoique tertiaire, est connu en série terpénique bicyclique pour son manque de réactivité. Le radical formé peut réagir selon deux formes isomères de résonance A et B. La réactivité de chacune de ces deux formes sera fonction de leur stabilité, donc des effets énergétiques, avec une intervention possible de l'effet stérique lors de la réaction de couplage radicalaire avec le reste peroxydique ROO°. Ainsi deux types de peroxydes, l'un secondaire, l'autre primaire sont attendus dans la réaction de peroxydation du β-pinène. Cependant le radical A étant thermodynamiquement moins stable que son isomère B, le peroxyde primaire doit être prépondérant.

Le produit brut de réaction, purifié par chromatographie sur alumine est constitué d'un mélange de peroxydes insaturés (90 %), de myrténal, d'époxy-2,10 pinane et de pinocarvéol. Les produits secondaires correspondent à la décomposition des peroxydes d'une part et à une époxydation peu importante de la molécule de β-pinène d'autre part ([46b]).


A
B
OOR
CH2OOR
Na+H2O
H2/Ni
Na+H2O
H2/Ni
OOR
CH2OOR
OH
CH2OH
CH2OH
OH
pinocarvéols
pinocamphéols
myrténol
myrtanols

Au cours de la purification, nous n'avons pas pu séparer les peroxydes. Les spectres de résonance magnétique nucléaire réalisés sur le mélange ne donnent pas la possibilité de préciser leur structure. Nous avons donc été amené à réduire le mélange des peroxydes :

Par l'hydrogène naissant obtenu par action du sodium sur l'eau.

Ce mode de réduction conduit aux alcools insaturés : pinocarvéols et myrténol. La chromatographie sur alumine ne permet pas la séparation de ces deux produits mais les spectres infrarouges des diverses fonctions permettent d'identifier le myrténol, souillé probablement de pinocarvéols. La chromatographie en phase gazeuse donne deux pics séparés et identifiés respectivement au trans-pinocarvéol (18 %) et au myrténol (82 %).

Par l'hydrogène en présence de platine d'Adams

L'hydrogénation totale conduit aux alcools saturés correspondants, pinocamphéols et myrtanols. Leur séparation a tout d'abord été effectuée par chromatographie sur alumine, mais elle n'est pas complète et la préparation des dérivés cristallisés (paranitrobenzoate et phtalate acide) permet seulement d'identifier avec certitude le cis-myrtanol. Par chromatographie en phase gazeuse la séparation est bonne et permet une étude quantitative. On met ainsi en évidence :

Isopinocamphéol	15 %
Néoisopinocamphéol	2 %
Cis-myrtanol	83 %

On peut en conclure qu'au cours de la réaction de couplage radicalaire le radical intermédiaire réagit pour 82-83 % sous sa forme la plus stable B et pour seulement 16-17 % sous sa forme A.

Notons que la configuration des alcools sur le carbone 3 indique que le groupe t-butyl peroxy est principalement en position trans par rapport au gem-diméthyle dans le peroxyde secondaire. Ceci peut s'expliquer par l'intervention d'un effet stérique lors du couplage radicalaire.

Si l'on réalise une hydrogénation ménagée du mélange des peroxydes insaturés initiaux, on sépare par chromatographie sur alumine, à côté des alcools saturés signalés ci-dessus, un mélange de peroxydes saturés. Le fait qu'aucun alcool insaturé ne soit mis en évidence indique que la saturation de la double liaison s'effectue préférentiellement à la rupture de la liaison peroxydique ; ceci peut être dû au fait que la liaison O-O est protégée.

La réaction de peroxydation a également été réalisée en utilisant l'hydroperoxy-2 pinane afin de vérifier la faible importance de la nature de l'hydroperoxyde. En effet, les positions réactives de la molécule de substrat sont identiques et la composition quantitative du mélange des peroxydes est peu différente. Dans les deux cas, les mêmes alcools correspondant aux formes A et B du radical intermédiaire sont identifiés. Avec l'hydroperoxyde de t-butyle nous avons observé une proportion de 82/18 entre les alcools primaires et secondaires et avec l'hydroperoxyde de pinanyle une proportion de 86/14.

La composition du mélange d'alcools observée après réduction, correspondant à celle des peroxydes de départ, il en résulte que la peroxydation t-butylique permet d'obtenir un mélange de :

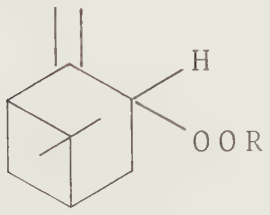
- méthylène-2 t-butyl peroxy-3 diméthyl-6,6 bicyclo[3,1,1] heptane , 1a, (principalement l'isomère trans) (18 %).

- (t-butyl peroxy méthyl)-2 diméthyl-6,6 bicyclo[3,1,1] heptène-2 , 2a, (82 %).

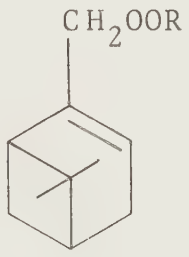
Dans le cas où l'hydroperoxy-2 pinane est utilisé, les peroxydes suivants sont obtenus :

- méthylène-2 (pinanyl-2'peroxy)-3 dimethyl-6,6 bicyclo[3,1,1] heptane, 1b, (14 à 16 %).

- (pinanyl-2'peroxy méthyl)-2 diméthyl-6,6 bicyclo[3,1,1] heptène-2, 2b, (84 à 86 %).

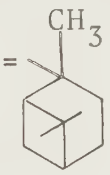


1



2

a) R = $(CH_3)_3C$

b) R = 

I - MATIERES PREMIERES ET PRODUITS DE REFERENCE

β-pinène

Le β-pinène est isolé de l'essence de térébenthine de pin maritime par distillation fractionnée; ses constantes sont :

Eb_{25} = 65°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4778 $\quad d_4^{20}$ = 0,866 $\quad (\alpha)_D$ = -21,6°

Hydroperoxyde de t-butyle

Un mélange d'hydroperoxyde et de peroxyde de di-t-butyle est obtenu par alcoylation de l'eau oxygénée (110 volumes) au moyen du sulfate acide de t-butyle selon la méthode de N.MILAS et D.SURGENOR ([6]).

Un fractionnement soigné permet d'obtenir l'hydroperoxyde avec un rendement de 50 %.

Eb_{18} = 35-37°C $\qquad n_D^{20}$ = 1,4000

IP = 21 600 (IP théorique : 22 222)

Hydroperoxy-2 pinane

Sa préparation est inspirée de celle décrite par FISHER ([47]). Dans le pinane, maintenu à une température de 100-105°C, on fait barboter un courant d'oxygène (25 l/h) et l'oxydation est interrompue après un taux de conversion de seulement 20 %.

Par distillation on sépare l'hydroperoxyde titrant au moins 95 % ; le passage par l'intermédiaire du sel de sodium est nécessaire afin d'obtenir un produit à 99 % de pureté.

$Eb_{0,3}$ = 58°C $\qquad n_D^{20}$ = 1,4005

IP = 11 300 (IP théorique : 11 764)

Epoxy-2,10 pinane

Action d'une solution éthérée d'acide perbenzoïque sur le β-pinène ([48-49]).

Eb_{15} = 85°C n_D^{20} = 1,4768

Myrténal

L'oxydation séléniée de l'α-pinène en solution alcoolique permet d'obtenir un mélange de myrténol et myrténal ([50]). Ce dernier est séparé par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique. Après distillation le myrténal obtenu possède les constantes suivantes :

$Eb_{0,3}$ = 48-50°C n_D^{20} = 1,5017

Myrténol

Après la séparation précédente, le myrténol peut encore être souillé de myrténal que l'on réduit en alcool au moyen de $LiAlH_4$.

$Eb_{0,5}$ = 62-64°C n_D^{20} = 1,4960 Paranitrobenzoate : F = 85°C

Trans-pinocarvéol

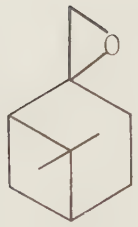
On l'obtient par oxydation séléniée du β-pinène ([51]) effectuée de la même manière que celle de l'α-pinène ; après purification par l'intermédiaire de son paranitrobenzoate (F = 92°C),

Eb_{15} = 92-93°C n_D^{20} = 1,4990

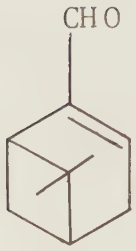
Cis-pinanol-2

Condensation de l'iodure de méthylmagnésium sur la nopinone ([52]) ; après plusieurs recristallisations dans le pentane,

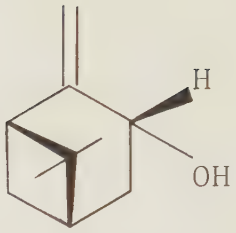
F = 58-59°C



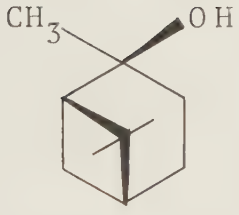
époxy-2,10 pinane



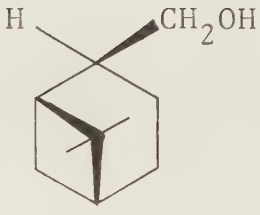
myrténal



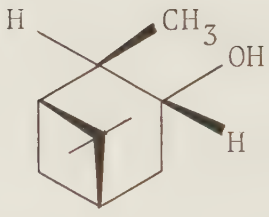
trans-pinocarvéol



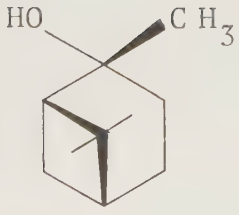
cis-pinanol-2



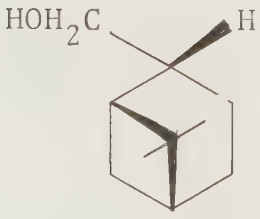
cis-myrtanol



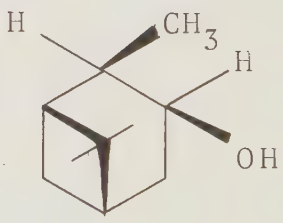
isopinocamphéol



trans-pinanol-2



trans-myrtanol



néoisopinocamphéol

Trans-pinanol-2

Par autoxydation, le pinane est transformé principalement en trans-hydroperoxy-2 pinane ([47]). Sa réduction par le sulfite de sodium en milieu hydrométhanolique permet d'obtenir le trans-pinanol-2.

La purification de l'alcool est facilement réalisée par sublimation.

F = 78-79°C

Cis et trans-myrtanols

Hydroboration par le borohydrure de sodium et l'éthérate de trifluorure de bore du β-pinène dans le diglyme. Après oxydation par l'eau oxygénée, extraction et distillation, on isole le cis-myrtanol ([53-54]).

n_D^{20} = 1,4910 Rendement : 80 %

L'organoborane intermédiaire peut être isomérisé par la chaleur (125°C pendant 2h30) conduisant ainsi, après oxydation, au trans-myrtanol ([55]).

n_D^{20} = 1,4895 Rendement : 80 %

Isopinocamphéol

L'hydroboration correspondant à une cis-addition, l'hydroboration-oxydation de l'α-pinène conduit à l'isopinocamphéol ([56]).

F = 56°C Rendement : 90 %

Néoisopinocamphéol

La réduction de l'isopinocamphone soit par $LiAlH(OCH_3)_3$ ([56]) soit par le triisobutylaluminium ([57]) conduit au néoisopinocamphéol.

F = 45-47°C

II - ACTION DE L'HYDROPEROXYDE DE t-BUTYLE

1°) *Préparation des peroxydes*

La peroxydation est effectuée à partir d'un mélange de 68 g (0,5 mole) de β-pinène et 11 g (0,125 mole) d'hydroperoxyde de t-butyle en présence de 0,2 g de chlorure cuivreux. L'indice de peroxyde du mélange initial est de 3500 ; après 7h de réaction à 75°C il n'est plus que de 500, ce qui indique que 85 % de l'hydroperoxyde a été décomposé.

Au cours de la réaction une faible quantité d'eau s'est formée, le mélange est donc séché, puis filtré afin d'éliminer le desséchant et le catalyseur.

2°) *Séparation des peroxydes*

Le produit de réaction est débarrassé des produits légers : alcool t-butylique, hydroperoxyde de t-butyle non décomposé, β-pinène en excès, par distillation sous pression réduite.

Eb_{25} = 30°C ... 5 g		n_D^{20} = 1,4010
30-42°C ... 7 g		1,4185
42-65°C ... 1 g		1,4590
65°C ... 51 g		1,4778
Résidu ..... 15 g		

Ce résidu de distillation constitue le produit brut de peroxydation, il est formé :

de peroxydes

Le spectre infrarouge présente en effet des bandes à :

11,35 μ attribuée à la liaison O-O

7,2 et 7,35 μ correspondant au groupe $-C(CH_3)_3$

d'impuretés

qui se manifestent dans le spectre infrarouge par des bandes dans les régions des vibrations de valence correspondant aux groupes hydroxyle et carbonyle.

3°) *Purification*

a) par distillation

Le produit brut de peroxydation récupéré précédemment est soumis à un fractionnement sous vide

fraction 1	$Eb_{0,5}$ = 55-58°C	.. 3 g	n_D^{20} =	1,4770
fraction 2	68°C	.. 4,5 g		1,4670
fraction 3	69-70°C	.. 1,5 g		1,4660

L'étude infrarouge de ces fractions indique que les impuretés se sont concentrées dans les premières fractions et qu'elles sont totalement éliminées dans la fraction 3.

La distillation permet d'obtenir une fraction peroxydique pure mais celle-ci ne représente qu'une très faible quantité de produit. Dans le cas d'un mélange de peroxydes, la fraction obtenue pure peut correspondre à un enrichissement en l'un des constituants, donc n'être plus représentative du

mélange de départ. D'autre part, les produits secondaires ne sont pas séparés complètement des peroxydes et ne peuvent pas être identifiés.

b) par chromatographie sur alumine

Cette technique peut être appliquée à la séparation de peroxydes en mélange avec d'autres produits plus polaires, donc plus fortement retenus sur alumine, tels que les alcools et cétones qui souillent très fréquemment les peroxydes, du fait de la décomposition de ces derniers. Cependant, il est nécessaire que les conditions expérimentales de la chromatographie sur alumine soient telles que la décomposition des peroxydes n'intervienne pratiquement pas au cours de cette phase de purification.

Dans ces conditions 1 g de produit brut en solution dans 100 cm^3 d'éther de pétrole est adsorbé sur 100 g d'alumine désactivée à 5 %. L'élution est faite par des mélanges : éther de pétrole, benzène et éther.

4°) *Etude qualitative*

L'identification des impuretés est délicate à partir du produit brut de réaction car leur séparation des peroxydes est trop imparfaite.

D'autre part, nous avons constaté, au cours des essais de purification par distillation, que les produits secondaires se concentrent dans les fractions de tête. La séparation de ces produits sera réalisée par chromatographie sur alumine des fractions 1 et 2 de la distillation.

Sont isolés successivement :

- Peroxydes
- Myrténal
- Epoxy-2,10 pinane
- Pinocarvéol

L'identification est réalisée par spectroscopie infrarouge en comparant les spectres des fractions isolées par chromatographie sur alumine et ceux des produits de référence. L'étude quantitative est difficile ; on peut noter cependant que le mélange des peroxydes représente environ 90 % du produit brut de réaction.

La fraction peroxydique pure isolée par chromatographie sur alumine présente les constantes suivantes :

$Eb_{0,2}$ = 63°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4650 $\quad d_4^{20}$ = 0,9277

RM_D* calc. : 66,51 $\quad$ obs. : 66,75

Analyse $C_{14}H_{24}O_2$: Calc. % : C 75,00 $\quad$ H 10,71

Tr. : 73,54 $\quad$ 10,50

---

* Pour le calcul de la réfraction moléculaire, l'incrément de structure du cyclobutane est pris égal à 0,40 et la valeur correspondante aux deux atomes d'oxygène peroxydique à 4,14.

III - REDUCTION DES PEROXYDES MIXTES

Les positions réactives de la molécule de β-pinène seront déterminées par réduction des peroxydes obtenus et analyse des alcools qui en résultent.

Selon le mode de réduction utilisé, nous pouvons prévoir les alcools suivants :

Alcools insaturés
- myrténol
- pinocarvéols cis et trans

Alcools saturés
- myrtanols cis et trans
- pinocamphéols

L'étude quantitative doit permettre de déterminer également le pourcentage respectif des peroxydes de chaque famille et par suite de conclure sur l'intervention de chaque isomère du radical intermédiaire.

1°) Réduction par l'hydrogène naissant

Cette méthode permet d'obtenir généralement des résultats très satisfaisants. A partir des peroxydes, un mélange d'alcools insaturés est isolé et étudié selon les deux techniques précédentes :

a) par chromatographie sur alumine

Malgré un nombre d'alcools relativement faible, on constate une mauvaise séparation. Les spectres infrarouges des fractions sont pratiquement identiques et ne permettent d'identifier avec certitude que le myrténol. La présence de bandes correspondant à la double liaison juxtacyclique laisse supposer que le myrténol est souillé de pinocarvéol.

L'obtention d'une fraction cristallisée, F = 92°C, dans la préparation des paranitrobenzoates confirme cette hypothèse.

b) par chromatographie en phase gazeuse

La séparation des alcools insaturés est réalisée par chromatographie en phase gazeuse sur diverses colonnes (PEGA et CX 20M par exemple). Deux pics sont obtenus et identifiés respectivement au trans-pinocarvéol et au myrténol.

- trans-pinocarvéol ... 18 %
- myrténol ... 82 %

2°) *Réduction par l'hydrogène en présence d'un catalyseur*

Par réduction au moyen d'hydrogène en présence de catalyseur, la rupture de la liaison peroxydique sera accompagnée de la saturation de la double liaison du groupe pinényle.

Les peroxydes en solution dans l'alcool éthylique absolu sont réduits en présence de nickel de Raney ou de platine d'Adams. Le volume d'hydrogène absorbé permet de suivre l'allure de la réaction. On constate que celle-ci, rapide au début, devient assez lente et le volume d'hydrogène théorique est diffi-

cile à absorber. Le test au tétranitrométhane permet de constater qu'aucune insaturation ne persiste lorsque 75 à 80 % du volume théorique d'hydrogène est absorbé.

Séparation et identification des produits

a) par chromatographie sur alumine

Le produit de réduction des peroxydes, en solution dans l'éther de pétrole ou le pentane, est chromatographié sur alumine désactivée et l'on obtient :

une fraction peroxydique saturée

Celle-ci ne possède plus l'insaturation initiale du groupe pinényle et est constituée par un mélange de peroxydes mixtes saturés.

Cette fraction présente les caractéristiques suivantes :

$Eb_{0,6}$ = 72°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4610 $\quad d_4^{20}$ = 0,9256

RM_D calc. : 66,99 $\quad$ obs. : 67,01

Analyse $C_{14}H_{26}O_2$: Calc. % : C 74,33 $\quad$ H 11,50

Tr. : 74,98 $\quad$ 11,43

plusieurs fractions alcooliques

(n_D^{20} = 1,4880 à 1,4900)

Une étude par spectroscopie infrarouge et la comparaison des spectres avec ceux de référence permettent de mettre en évidence :

- Pinocamphéols (surtout isopinocamphéol)
- Cis-myrtanol, également caractérisé par ses dérivés cristallisés : phtalate acide F = 124°C et paranitrobenzoate F = 66°C

La séparation des deux familles d'alcools n'est pas totale par chromatographie sur alumine, ce qui ne permet pas une étude quantitative.

b) par chromatographie en phase gazeuse

Afin de pouvoir réaliser un bilan des alcools saturés obtenus, nous avons entrepris l'étude des pinocamphéols et des myrtanols par chromatographie en phase gazeuse. La meilleure séparation est réalisée sur colonne CX 20M à 130°C.

A partir du produit de réduction de la fraction peroxydique, les produits suivants sont identifiés :

- Isopinocamphéol ..... 15 %
- Néoisopinocamphéol .. 2 %
- Cis-myrtanol ..... 83 %

3°) *Conclusion*

Les résultats obtenus par les deux modes de réduction sont tout à fait comparables, et ils permettent de conclure que

dans la réaction de peroxydation en présence de sel de cuivre, l'élimination d'un atome d'hydrogène de la molécule de β-pinène provoque la formation du radical intermédiaire envisagé plus haut réagissant sous sa forme A pour 18 % et sous sa forme B pour 82 %.

IV - ACTION DE L'HYDROPEROXY-2 PINANE

La réaction de peroxydation par le système hydroperoxyde-ion métallique a lieu quel que soit l'hydroperoxyde.

Nous avons réalisé la peroxydation du β-pinène par action de l'hydroperoxy-2 pinane en présence de chlorure cuivreux.

Un mélange de 100 g de β-pinène (0,72 mole) et de 30 g d'hydroperoxy-2 pinane (0,18 mole) en présence de 0,2 g de chlorure cuivreux est chauffé à 70°C. Après 5h de réaction, l'hydroperoxyde est décomposé à 88 %.

Après distillation de l'excès de β-pinène, on recueille 35 g de produit brut,

$$n_D^{20} = 1,4962$$

1°) Purification

a) distillation

La distillation sous vide du produit brut de réaction permet de séparer :

fraction I 2 g $Eb_{0,4} < 46°C$

Acétyl-1 diméthyl-2,2 éthyl-3 cyclobutane provenant de la décomposition thermique de l'hydroperoxy-2 pinane.

fraction 2 11 g $Eb_{0,4}$ = 46-48°C

Cis et trans-pinanols-2 provenant de l'hydroperoxyde.

résidu 22 g de peroxyde brut.

On obtient le même nombre de moles de pinanols-2 et de peroxydes (0,08 mole), ce qui est en bon accord avec le mécanisme de peroxydation envisagé.

b) chromatographie sur alumine

Le peroxyde brut est ensuite chromatographié sur alumine afin d'éliminer les traces de cétone et d'alcool qu'il contient.

La fraction peroxydique possède les constantes suivantes :

n_D^{20} = 1,5011 d_4^{20} = 0,990

RM_D calc. : 90,23 obs. : 90,47

Analyse $C_{20}H_{32}O_2$: Calc. % : C 78,94 H 10,52

Tr. 78,98 10,42

2°) *Réduction de la fraction peroxydique*

a) par l'hydrogène naissant

La fraction peroxydique en solution dans l'éther est réduite par l'hydrogène naissant obtenu par action du sodium sur l'eau.

Après réduction le produit est étudié :

par chromatographie sur alumine

En utilisant les conditions de chromatographie habituelles, les pinanols-2 et le myrténol sont mis en évidence, par contre le pinocarvéol n'est pas séparé du myrténol.

par chromatographie en phase gazeuse

Les meilleures conditions de séparation sont obtenues à l'aide d'une colonne CX 20M à 135°C. On identifie dans l'ordre des temps de rétention :

- Cis-pinanol-2 .... 10 %
- Trans-pinanol-2 .... 40 %
- Trans-pinocarvéol ... 8 %
- Myrténol .... 42 %

La réduction d'un peroxyde dissymétrique ROOR' conduit à deux types d'alcools ROH et R'OH. Lorsque R' est le groupe t-butyle, l'alcool correspondant est difficile à isoler de façon quantitative, par contre si R' est le groupe pinanyle, la réduction doit conduire à autant de molécules de pinanol-2 que des autres alcools.

L'examen des chromatogrammes obtenus montre que :

- les pinanols-2 représentent en effet 50 % du mélange des alcools.

- pour les autres alcools, les pourcentages du myrténol et du pinocarvéol correspondent directement aux pourcentages des radicaux isomères A et B intervenant dans la réaction.

On observe :

- Trans-pinocarvéol ..... 16 %
- Myrténol ..... 84 %

b) par l'hydrogène en présence d'un catalyseur

Le mélange peroxydique en solution alcoolique est réduit par l'hydrogène en présence de nickel de Raney à température ordinaire et pression atmosphérique.

Dans le cas où la réduction est arrêtée lorsque seulement 75 % de la quantité théorique d'hydrogène est absorbée, on constate l'absence d'insaturation et l'on isole, à côté des alcools de réduction, une fraction peroxydique saturée qui présente les constantes suivantes :

$n_D^{20} = 1,4924$ $d_4^{20} = 0,978$

RM_D calc. : 91,00 obs. : 90,91

Analyse $C_{20}H_{34}O_2$: Calc. % : C 78,43 H 11,11

Tr. 78,20 11,25

Afin de pouvoir faire une étude chromatographique quantitative des alcools, la réduction est prolongée au maximum.

chromatographie sur alumine

Comme dans le cas précédent, cette technique nous a permis simplement de mettre en évidence les pinanols-2 et le cis-myrtanol.

chromatographie en phase gazeuse

L'étude a été effectuée sur une colonne CX 20M à

130°C ; la séparation est bonne et les produits suivants sont identifiés dans l'ordre des temps de rétention :

- Cis-pinanol-2 ... 12 %
- Trans-pinanol-2 ... 38 %
- Isopinocamphéol ... 5 %
- Néoisopinocamphéol .. 2 %
- Cis-myrtanol ... 43 %

Les cis et trans-pinanols-2 représentent, comme prévu, 50 % du mélange des alcools.

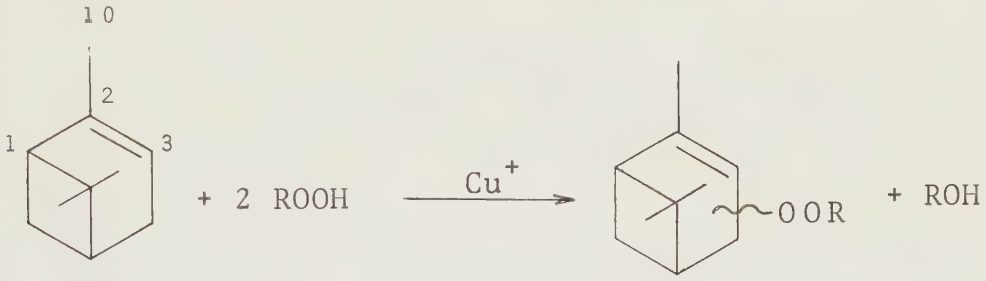
3°) *Conclusion*

La composition du mélange d'alcools permet de conclure que lors de la réaction de couplage radicalaire le radical intermédiaire réagit sous sa forme B pour 84 à 86 % et sous sa forme A pour 14 à 16 %; résultats tout à fait comparables à ceux obtenus dans le cas de l'hydroperoxyde de t-butyle.

CHAPITRE II

PEROXYDATION DE L'α-PINENE

La décomposition de l'hydroperoxyde de t-butyle dans l'α-pinène en présence de chlorure cuivreux permet d'obtenir un mélange de peroxydes dissymétriques insaturés avec un rendement excellent, voisin de 100 % par rapport à l'hydroperoxyde de départ, à condition d'admettre selon le mécanisme de peroxydation proposé, que deux moles d'hydroperoxyde sont nécessaires à la peroxydation d'une seule molécule de substrat.

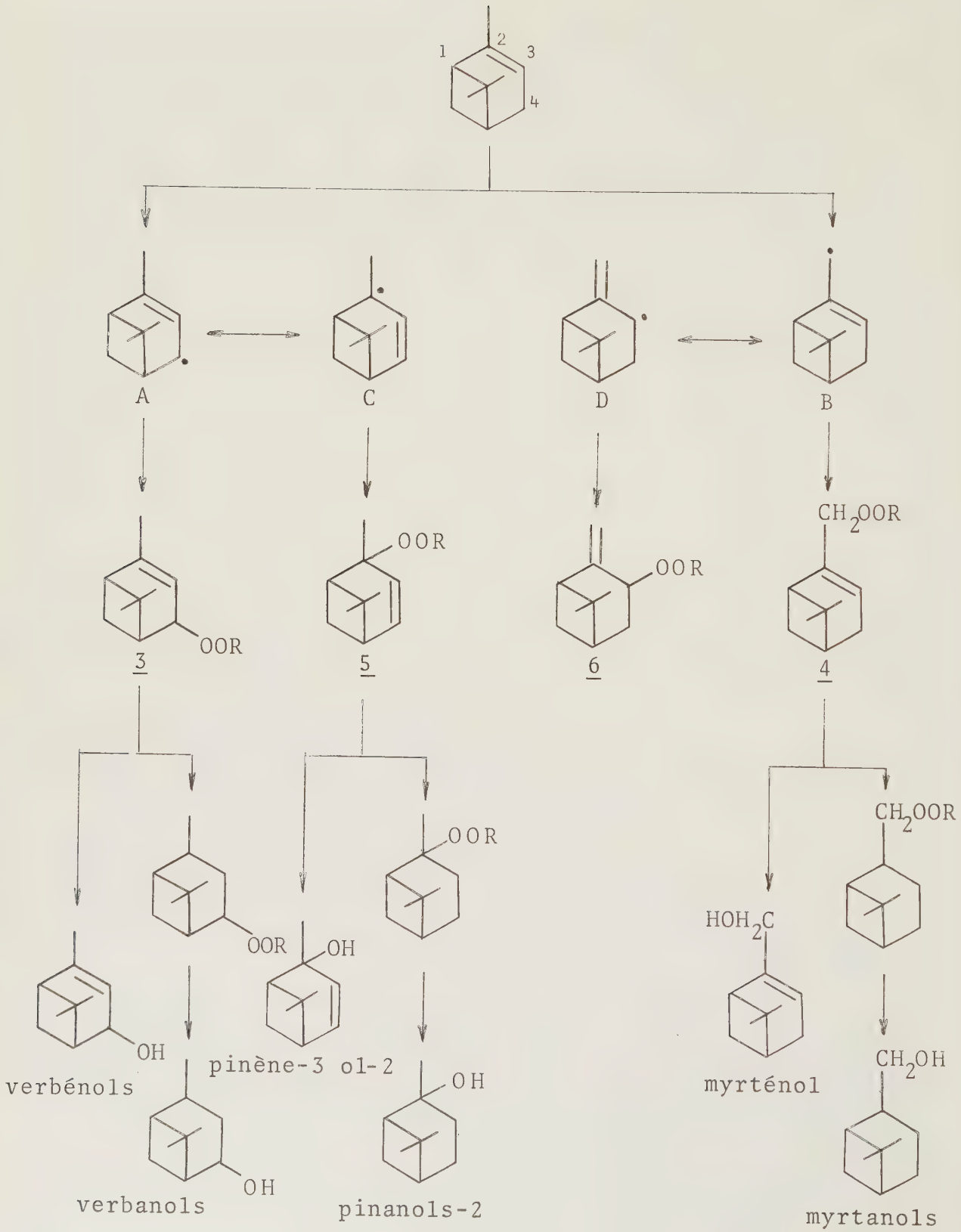


La molécule d'α-pinène possède plusieurs positions possibles pour l'élimination d'un atome d'hydrogène : à partir du groupe méthylénique en 4 (position verbényle) ou du groupe méthyle en 10 (position myrtényle).

Les radicaux libres produits par élimination d'un atome d'hydrogène seront donc essentiellement de 2 types, A et B, et chacun pourra réagir selon deux isomères de résonance.

D'après la labilité relative des hydrogènes secondaires et primaires, nous pouvons envisager que le radical en position verbényle devrait être plus représenté que celui en position myrtényle.

L'intervention de chaque isomère de résonance A et C d'une part, B et D d'autre part, sera fonction en particulier des effets énergétique du point de vue de leur stabilité, et stérique lors de la réaction de couplage radicalaire.


1
2
3
4
A
C
D
B
OOR
OOR
OOR
CH2OOR
3
5
6
4
OOR
OH
OH
verbénols
pinène-3 ol-2
OH
OH
verbanols
pinanols-2
CH2OOR
HOH2C
CH2OH
myrténol
myrtanols

Ainsi 4 types de peroxydes, correspondant aux radicaux intermédiaires sont possibles.

Au cours de la purification du produit brut de la réaction, une fraction peroxydique (82 %) est isolée, ainsi que des produits non peroxydiques : époxy-2,3 pinane (5 %), verbénone (5 %), et un mélange de verbénols et de pinène-3 ols-2 (8 %).

La structure des peroxydes ainsi préparés ne peut être déterminée que par réduction par l'hydrogène naissant ou par hydrogénation catalytique et étude des alcools obtenus ([46b]).

Dans le premier cas, les alcools insaturés, pinène-3 ols-2, verbénols et myrténol, peuvent être attendus. Leur séparation par chromatographie sur alumine étant très imparfaite, l'étude des fractions par spectrométrie infrarouge ne permet d'identifier avec certitude que les cis et trans-verbénols. L'étude par chromatographie en phase gazeuse est également délicate; on peut cependant identifier :

- Trans-pinène-3 ol-2 (23-26 %)
- Cis et trans-verbénols (64-68 %)
- Myrténol (10-14 %)

Dans le cas des alcools saturés, la chromatographie sur alumine permet de séparer le trans-pinanol-2 des différents verbanols. Cependant l'étude par chromatographie en phase gazeuse est nécessaire pour séparer et identifier tous les alcools :

- Trans-pinanols-2 (20-22 %)
- Verbanols (66-68 %) néoisoverbanol et isoverbanol
- Cis-myrtanol (10-14 %)

Les résultats obtenus par les deux modes de réduction sont tout à fait comparables.

Les alcools saturés ou insaturés identifiés correspondent très étroitement aux peroxydes de départ. C'est ainsi que nous avons montré la présence des peroxydes 3, 4, 5. L'élimination de l'atome d'hydrogène comme étape initiale, est plus facile pour un atome secondaire que pour un atome primaire, et les résultats obtenus indiquent que :

$$\frac{\text{H sur C secondaire}}{\text{H sur C primaire}} = \frac{\text{peroxydes 3 et 5}}{\text{peroxyde 4}} = \frac{88}{12}$$

En tenant compte du fait que deux atomes d'hydrogène peuvent être éliminés en position secondaire et trois atomes en position primaire le rapport des réactivités peut s'écrire :

$$\frac{\text{H sur C secondaire}}{\text{H sur C primaire}} = \frac{88}{2} \times \frac{3}{12} = \frac{44}{4} = 11$$

La réactivité des atomes d'hydrogène secondaires et primaires en série aliphatique vis à vis du radical t-BuO· a été trouvée égale à 8 ([58]).

Chacun des radicaux initialement formés A et B peut réagir selon deux isomères de résonance. Au cours de la réaction de couplage radicalaire entre A ou C et ROO·, le radical initial réagira préférentiellement selon sa forme stériquement la plus favorable soit A, ce qui favorise la formation du peroxyde secondaire 3 par rapport au peroxyde tertiaire 5. En ce qui concerne la réactivité du couple d'isomères B et D, nous avons déjà vu, dans le cas du β-pinène, une prédominance (80/20) pour la forme la plus stable B, il est donc normal que le peroxyde 6 correspondant à la forme D du radical intermédiaire ne soit pas ou soit très peu représentée.

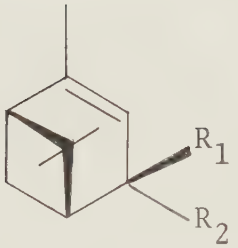
L'influence stérique apparaît également dans la stéréospécificité de cette réaction. En effet le peroxyde 5 est trans, c'est-à-dire que le groupe peroxy s'introduit préférentiellement du côté opposé au gem-diméthyle du pont cyclobutanique (le cis-pinanol-2 n'est observé qu'à l'état de traces dans les produits de réduction). Pour le peroxyde 3, l'isomère trans est environ deux fois plus important que l'isomère cis.

En résumé, la peroxydation de l'α-pinène par l'hydroperoxyde de t-butyle conduit aux peroxydes suivants :

- trans-t-butyl peroxy-4 triméthyl-2,6,6 bicyclo[3,1,1] heptène-2, 3a, 40 à 50 %.
- cis-t-butyl peroxy-4 triméthyl-2,6,6 bicyclo[3,1,1] heptène-2, 3c, 20 à 24 %.
- (t-butyl peroxy methyl)-2 diméthyl-6,6 bicyclo[3,1,1] heptène-2, 4a, 10 à 14 %.
- trans-t-butyl peroxy-2 triméthyl-2,6,6 bicyclo[3,1,1] heptène-3, 5a, 20 à 24 %.

Dans le cas où l'hydroperoxyde de pinane est utilisé, les peroxydes suivants sont obtenus :

- trans-(pinanyl peroxy-2')-4 triméthyl-2,6,6 bicyclo[3,1,1] heptène-2, 3b.
- cis-t-butyl peroxy-4 triméthyl-2,6,6 bicyclo[3,1,1] heptène-2, 3d.
- (pinanyl peroxy-2'methyl)-2 diméthyl-6,6 bicyclo[3,1,1] heptène-2, 4b.
- trans-(pinanyl peroxy-2')-2 triméthyl-2,6,6 bicyclo[3,1,1] heptène-3, 5b.

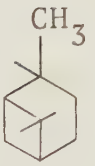


3

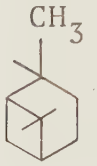
a) R_1 = H R_2 = $-OOC(CH_3)_3$

c) R_1 = $-OOC(CH_3)_3$ R_2 = H

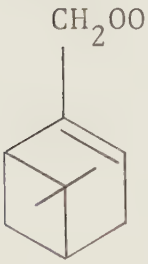
b) R_1 = H R_2 =



d) R_1 =



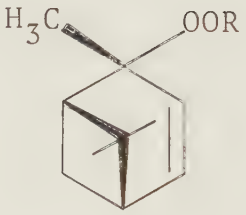
R_2 = H



4

a) R = $-C(CH_3)_3$

b) R =



5

I - MATIERES PREMIERES ET PRODUITS DE REFERENCE

α-pinène

On l'obtient par distillation de l'essence de térébenthine de pin maritime à l'aide d'une colonne à plateaux. Sa pureté est confirmée par chromatographie en phase gazeuse (PEGA à 70°C).

Eb_{15} = 46°C n_D^{20} = 1,4660 d_4^{20} = 0,858 $(\alpha)_D$ = -47,1°

époxy-2,3 pinane

On fait agir une solution éthérée d'acide perbenzoïque sur l'α-pinène ([59]).

Eb_{13} = 73-74°C $\quad\quad$ n_D^{20} = 1,4691

verbénone

Préparée par l'intermédiaire des hydroperoxydes de verbényle et de pinène-3 yle-2 obtenus par oxydation de l'α-pinène en présence d'U.V. ([60]). La réduction des hydroperoxydes au moyen du sulfite de sodium conduit aux alcools correspondants qui, par oxydation ultérieure donnent la verbénone. Le produit doit être purifié par l'intermédiaire de sa semicarbazone, F = 208°C.

$Eb_{0,3}$ = 58-60°C $\quad\quad$ n_D^{20} = 1,4953

trans-pinène-3 ol-2

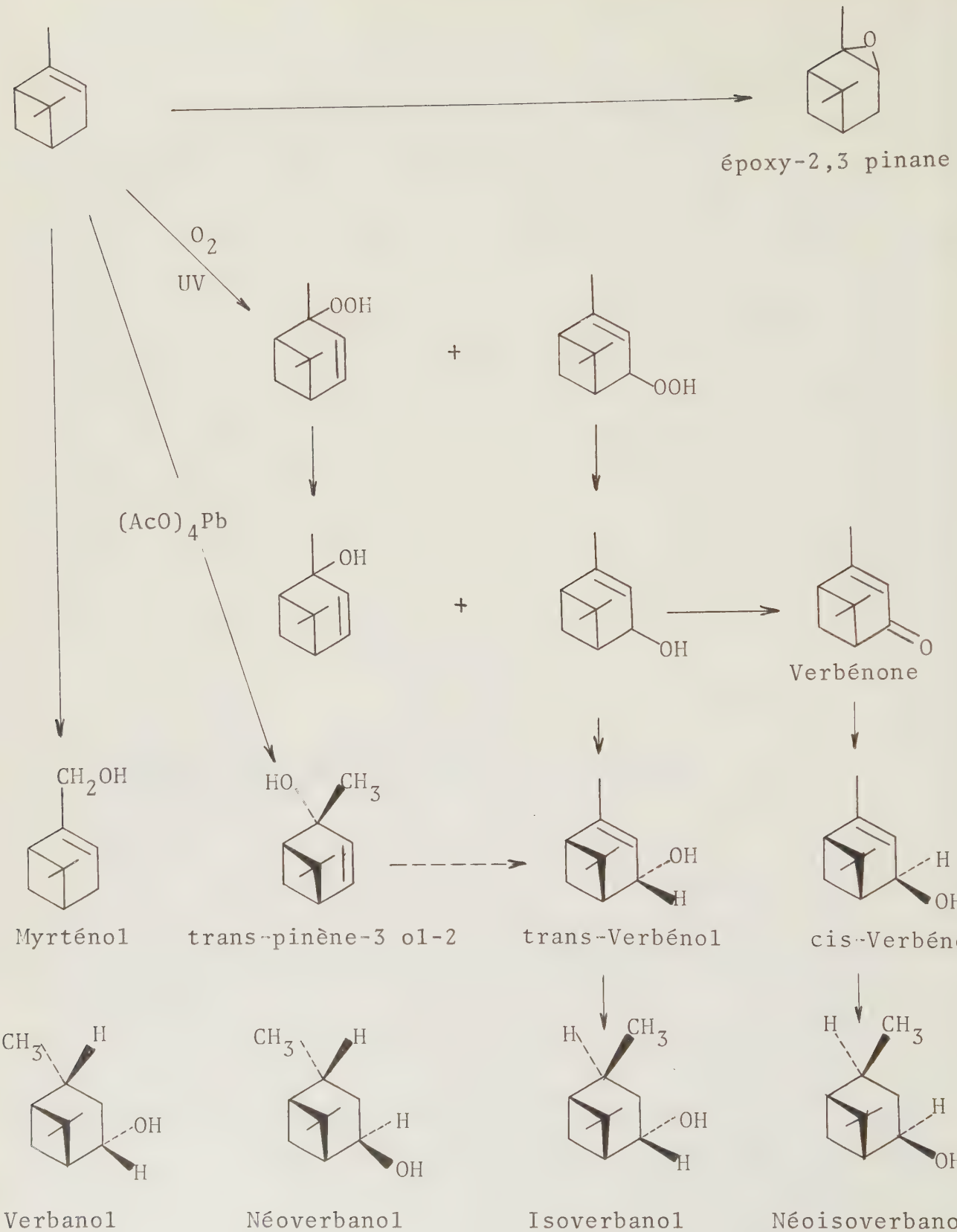
Le trans-acétoxy-2 pinène-3 est préparé par action du tétraacétate de plomb sur l'α-pinène en solution benzénique selon G.H. WHITHAM ([61]).

$Eb_{0,15}$ = 55°C $\quad\quad$ n_D^{20} = 1,4748

La saponification de l'ester précédent par la potasse en solution hydrométhanolique permet d'isoler l'alcool correspondant,

$Eb_{0,3}$ = 50-52°C $\quad\quad$ n_D^{20} = 1,4860

La pureté de l'alcool est vérifiée par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne d'Hyprose.


époxy-2,3 pinane
O_2
UV
OOH
OOH
+
$(AcO)_4Pb$
OH
+
OH
Verbénone
CH_2OH
HO
CH_3
OH
H
H
OH
Myrténol
trans-pinène-3 ol-2
trans-Verbénol
cis-Verbénol
CH_3
H
OH
H
CH_3
H
H
OH
H
CH_3
OH
H
H
CH_3
H
OH
Verbanol
Néoverbanol
Isoverbanol
Néoisoverbanol

trans-verbénol

Le trans-acétoxy-2 pinène-3 préparé précédemment peut, très facilement en milieu acide acétique, s'isomériser en acétate de trans-verbényle,

$Eb_9 = 97°C$ $\qquad\qquad$ $n_D^{20} = 1,4732$

La saponification ultérieure conduit à l'alcool

$Eb_{10} = 96°C$ $\qquad\qquad$ $n_D^{20} = 1,4910$

Nous avons également séparé le trans-verbénol, par chromatographie préparative en phase gazeuse, du mélange des alcools obtenus par réduction des hydroperoxydes résultant de l'oxydation de l'α-pinène par l'oxygène.

cis-verbénol

Réduction par $LiAlH_4$ de la verbénone ([62]) puis recristallisation et sublimation,

$F = 66-68°C$

verbanols

Le verbanol qui possède quatre centres d'asymétrie peut exister sous 4 paires de stéréoisomères. La nomenclature de ces derniers est déduite de celle des menthols ; il faut donc distinguer les verbanol et néoverbanol pour lesquels le méthyle en 2 est trans par rapport au gem-diméthyle, et les isoverbanol et néoisoverbanol pour lesquels le méthyle est cis.

KHANEMAN et VAVON ([63]) ont entrepris la préparation de chacun de ces stéréoisomères et, à la suite des travaux de BOSE ([64]), il apparaît aujourd'hui que seuls les isomères cis sont synthétisés avec certitude.

1 - néoisoverbanol

par hydrogénation catalytique du cis-verbénol ou réduction par $LiAlH_4$ de l'isoverbanone ([63])

F = 73-74°C

2 - isoverbanol

par hydrogénation catalytique du trans-verbénol

F = 75-76°C

3 - trans-verbanol

la réduction de la verbénone par le sodium et l'alcool conduit au trans-verbanol ([65]). Le produit obtenu selon ce procédé est un mélange impur de néoisoverbanol et d'isoverbanol, l'impureté pouvant être un trans-verbanol.

II - ACTION DE L'HYDROPEROXYDE DE t-BUTYLE

1°) Préparation des peroxydes

La réaction de peroxydation est effectuée sur 272 g (2 moles) d'α-pinène en mélange avec 45 g d'hydroperoxyde de t-butyle (0,5 mole) en présence de 1 g de chlorure cuivreux. L'indice de peroxyde du mélange initial est de 3450 ; après 7 h de réaction à 70°C, il n'est plus que de 700, ce qui indique que 80 % de l'hydroperoxyde ont été décomposés. Aucun dégagement gazeux n'est observé au cours de la manipulation. Une faible quantité d'eau s'est formée ; le mélange est séché puis filtré afin d'éliminer le desséchant et le catalyseur.

2°) Séparation des peroxydes

Le produit de réaction est débarrassé, par distillation sous pression réduite, des produits légers : alcool t-butylique, hydroperoxyde de t-butyle non décomposé, α-pinène

Eb_{25} = 35°C ...	15 g	n_D^{20} = 1,4067
= 40-57°C ...	17 g	= 1,4455
= 57-58°C ...	212 g	= 1,4660
Résidu	60 g	= 1,4750

La première fraction est riche en hydroperoxyde de t-butyle et t-butanol, tandis que la troisième est constituée de l'α-pinène en excès.

Le résidu de distillation constitue le produit brut de peroxydation ; il est formé :

- d'une partie peroxydique

En effet, son spectre infrarouge présente :

une bande large à 11,35 μ attribuée à la liaison O-O

une bande double à 7,2 et 7,35 μ correspondant au groupe $(CH_3)_3C$-.

- des impuretés qui se manifestent dans le spectre infrarouge par des bandes dans les régions des vibrations de valence correspondant aux groupes hydroxyle et carbonyle.

3°) *Purification*

a) par distillation

Le produit brut de peroxydation récupéré dans la phase précédente est soumis à un fractionnement sous bon vide

$Eb_{0,2}$ = 45-50°C ...	3 g	n_D^{20} = 1,4676
= 50-60°C ...	18 g	= 1,4763
= 60-65°C ...	8 g	= 1,4772
= 65-70°C ...	6 g	= 1,4820
= 70-75°C ...	4 g	= 1,4849

Résidu indistillable

Le spectre infrarouge de chacune de ces fractions indique qu'aucune d'entre elles n'est pure.

b) par chromatographie sur alumine

1 g de produit brut en solution dans l'éther de pétrole ou le pentane, est chromatographié sur alumine. L'étude par spectroscopie infrarouge, indique que la séparation, entre les peroxydes d'une part, cétones et alcools d'autre part, est tout à fait satisfaisante.

4°) *Etude des produits de la réaction*

La chromatographie sur alumine permet d'isoler les principaux composants du produit brut de peroxydation :

fraction peroxydique (82 %)

n_D^{20} = 1,4650 d_4^{20} = 0,9276

RM_D calc. : 66,52 obs. : 66,75

Analyse $C_{14}H_{24}O_2$: Calc. % : C 75,00 H 10,71

Tr. 74,65 10,70

époxy-2,3 pinane (5 %)

Il n'est pas totalement séparé de la fraction peroxydique. On le dose par infrarouge dans le mélange peroxydes-époxyde.

verbénone (5 %) semicarbazone F = 204°C

fraction alcoolique (8 %)

La chromatographie en phase gazeuse permet d'établir sa composition :

- cis et trans-verbénol ... 4 %
- trans-pinène-3 ol-2 ... 3 %
- myrténol ... 1 %

III - REDUCTION DES PEROXYDES MIXTES

Selon le mode de réduction utilisé, nous pouvons envisager la présence des alcools suivants à partir des peroxydes 3, 4, 5 et 6.

Alcools insaturés :
- cis et trans-verbénols
- cis et trans-pinène-3 ols-2
- cis et trans-pinocarvéols
- myrténol

Alcools saturés :
- verbanols (4 isomères)
- cis et trans-pinanols-2
- pinocamphéols (4 isomères)
- cis et trans-myrtanol

1°) *Réduction par l'hydrogène naissant*

La réduction par l'hydrogène naissant (action du sodium sur l'eau) permet d'obtenir un mélange d'alcools insaturés qui a été étudié selon deux techniques :

a) chromatographie sur alumine

Malgré un nombre d'isomères théoriquement faible, la séparation des alcools insaturés sur alumine semble plus difficile que celle des alcools saturés correspondants. En effet, dans les conditions de séparation habituelles, aucun produit n'est obtenu à l'état pur. La comparaison des spectres infrarouges des diverses fractions de chromatographie permet cependant de mettre en évidence la présence de deux verbénols cis et trans, tandis que celle d'alcools primaires et tertiaires n'est que supposée.

b) chromatographie en phase gazeuse

La séparation des alcools insaturés est également délicate. Cependant des résultats satisfaisants sont obtenus en utilisant les colonnes HE et CX 20M. C'est ainsi que l'on obtient :

- trans-pinène-3 ol-2	... 23-26 %	
- cis-verbénol	... 16-18 %	64-68 %
- trans-verbénol	... 48-50 %	
- myrténol	... 10-14 %	

2°) *Réduction par l'hydrogène en présence d'un catalyseur*

La fraction peroxydique en solution dans l'alcool éthylique absolu est hydrogénée en présence de nickel de Raney.

Après absorption du volume gazeux théorique, le solvant est distillé et le mélange des alcools obtenus (n_D^{20} = 1,4690) est étudié :

a) par chromatographie sur alumine

Le produit de réduction des peroxydes, 4 g en solution dans 100 cm^3 d'éther de pétrole ou de pentane est chromatographié sur alumine désactivée et l'on obtient :

plusieurs fractions alcooliques cristallisées (F = 63 à 74°C)

La comparaison des spectres infrarouges avec ceux des produits de référence permet de mettre en évidence les alcools suivants :

- trans-pinanols-2 (F = 78°C)

- verbanols : probablement un mélange d'isoverbanol (F = 74°C) et de néoisoverbanol (F = 78°C). Leur présence est confirmée par :

la préparation des dérivés cristallisés

paranitrobenzoate de l'isoverbanol (F = 95°C)

paranitrobenzoate du néoisoverbanol (F = 135°C)

l'étude infrarouge des fractions alcooliques (fig. 1)

- myrtanol : sa présence est supposée dans les dernières fractions de la chromatographie.

Une étude quantitative sur ces alcools est difficile puisque la séparation n'est pas totale. Les résultats obtenus nous ont cependant permis d'apprécier le pourcentage de trans-pinanol-2 à environ 20 %.

Si la réduction est arrêtée lorsque 80 % de la quantité théorique d'hydrogène sont absorbés, on isole, à côté des alcools précédents :

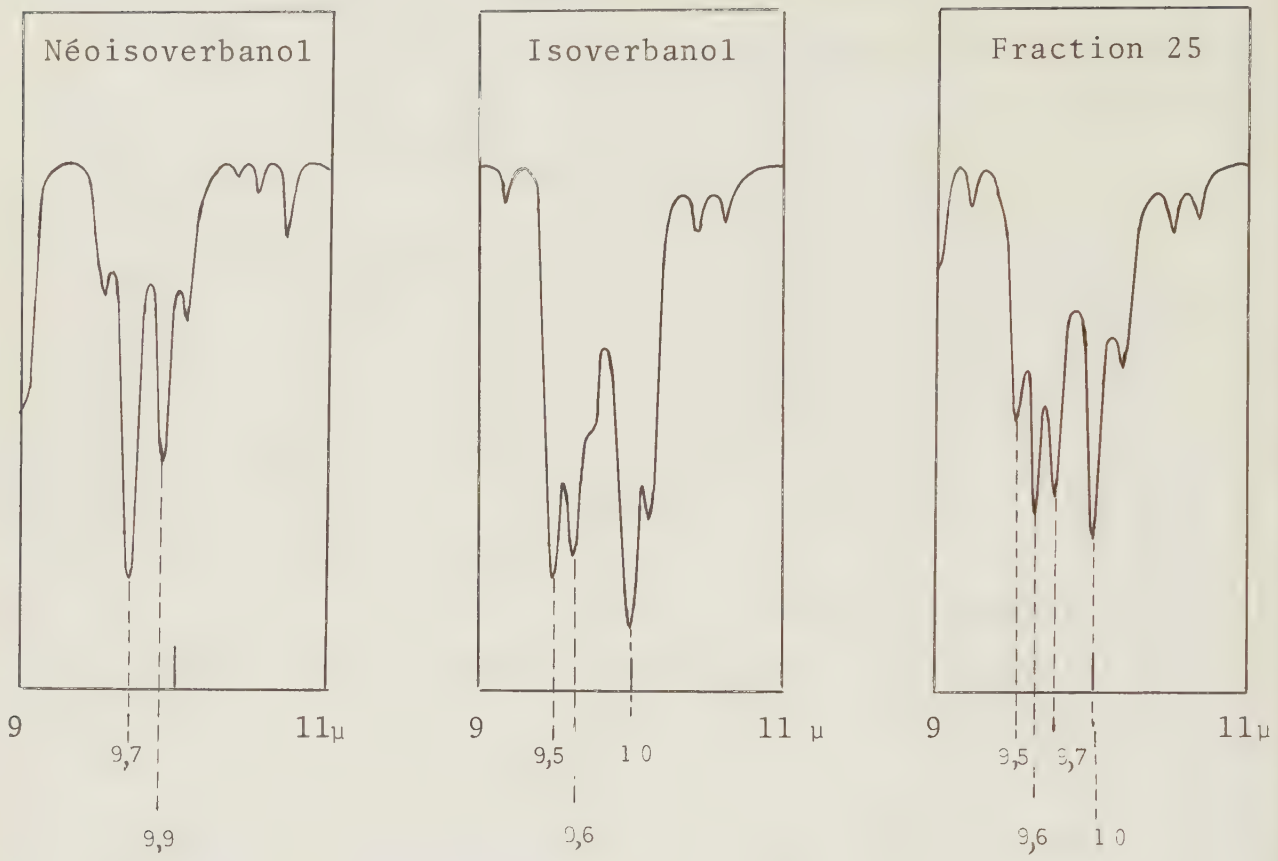


Fig. 1

une fraction peroxydique saturée

Celle-ci ne possède plus l'insaturation initiale du groupe organique et est constituée par un mélange de peroxydes mixtes saturés comme le montre sa réduction ultérieure. Ces peroxydes ont une plus grande stabilité thermique ; ils peuvent être distillés sans subir une décomposition trop poussée.

$Eb_{0,5}$ = 67°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4600 $\quad d_4^{20}$ = 0,922

RM_D calc. : 67,00 $\quad$ obs. : 67,10

Analyse $C_{14}H_{26}O_2$: Calc.% : C 74,33 $\quad$ H 11,50

Tr. : 74,15 $\quad$ 11,42

b) par chromatographie en phase gazeuse

Afin de pouvoir entreprendre une étude quantitative des alcools de réduction, nous avons réalisé des hydrogénations quasi totales, mais, avant l'étude chromatographique en phase gazeuse, une élimination sur alumine des traces de peroxydes restants, est nécessaire.

La chromatographie est réalisée à l'aide d'une colonne de CX 20M à 120°C. Les pics sont identifiés respectivement aux :

- trans-pinanol-2	...	20-22 %	
- néoisoverbanol	...	14-15 %	66-68 %
- isoverbanol	...	52-53 %	
- trans-myrtanol	...	10-14 %	

3°) Conclusion

Il en résulte que la peroxydation de l'α-pinène procède comme étape initiale à l'arrachement d'un atome d'hydrogène, pour 86 à 90 % en position 4, conduisant à 2 familles de peroxydes, l'une secondaire (66 à 68 %), l'autre tertiaire (20 à 22 %), et pour 10 à 14 % en position 10, ce qui correspond à un peroxyde primaire.

IV - ACTION DE L'HYDROPEROXY-2 PINANE

I°) Préparation

Nous avons réalisé la peroxydation de l'α-pinène par action de l'hydroperoxy-2 pinane en présence de chlorure cuivreux.

Comme dans le cas précédent, on chauffe à 70°C un mélange d'α-pinène (0,4 mole) d'hydroperoxy-2 pinane (0,1 mole) et de chlorure cuivreux, pendant 7h, temps correspondant à la décomposition de 65 % de l'hydroperoxyde.

La chromatographie sur alumine effectuée sur le produit brut de la réaction permet de séparer :

une fraction peroxydique

n_D^{20} = 1,5002 d_4^{20} = 0,986

RM_D calc. : 90,67 Obs. : 90,53

Analyse $C_{20}H_{32}O_2$: Calc. % : C 78,94 H 10,52

Tr. 78,80 10,63

des produits secondaires

a) Epoxy-2,3 pinane

b) Acétyl-1 diméthyl-2,2 éthyl-3 cyclobutane : cétone due à la décomposition thermique de l'hydroperoxy-2 pinane.

c) Trans-méthyl-nopinol correspondant à l'hydroperoxyde de départ et divers autres composés en faible quantité (cétones et alcools) ainsi que l'hydroperoxyde qui n'a pas totalement réagi.

2°) *Réduction*

a) par l'hydrogène naissant

Le produit réduit par action du sodium sur l'eau est étudié par chromatographie sur alumine en phase gazeuse sur CX 20M, 4 m. A côté des cis et trans-pinanols-2 attendus, et qui constituent 50 % du mélange, on identifie le trans-pinène-3 ol-2, les cis et trans-verbénols et le myrtanol. Une étude quantitative permet d'obtenir les résultats suivants :

cis-pinanol-2	... 11 %		trans-pinène-3 ol-2 ... 10 %	
trans-pinanol-2	... 39 %		cis-verbénol ... 8 % trans-verbénol .. 27 %	35 %
			myrténol ..... 5 %	
	50 %			50 %

b) par l'hydrogène en présence d'un catalyseur

Après réduction des peroxydes par l'hydrogène en présence de nickel de Raney, les résultats suivants sont obtenus :

cis-pinanol-2	... 13 %		isoverbanol ... 27 % néoisoverbanol. 8 %	35 %
trans-pinanol-2	... 46 %		cis-myrtanol ..... 6 %	
	59 %			41 %

La famille des pinanols-2 est représentée pour plus de 50 % en raison de la présence du peroxyde tertiaire 5b que l'on a mis en évidence au cours de la réduction par l'hydrogène naissant sous forme de trans-pinène-3 ol-2.

Lorsque la réduction n'est pas totale, une fraction peroxydique saturée est isolée à côté des alcools précédents.

n_D^{20} = 1,4926 d_4^{20} = 0,977

RM_D calc. : 91,00 obs. : 90,91

Analyse $C_{20}H_{34}O_2$: Calc. % : C 78,43 H 11,11

Tr. 78,35 11,20

3°) *Conclusion*

Les deux méthodes de réduction conduisent à des résultats tout à fait comparables.

La réactivité des divers sommets de la molécule d'α-pinène est la même quel que soit l'hydroperoxyde utilisé (t-butyle ou pinanyle).

Notons que contrairement aux conclusions de FISCHER ([47]), au cours de la réduction des peroxydes mixtes obtenus en utilisant l'hydroperoxyde de pinanyle on obtient toujours un mélange de cis et trans-pinanols-2.

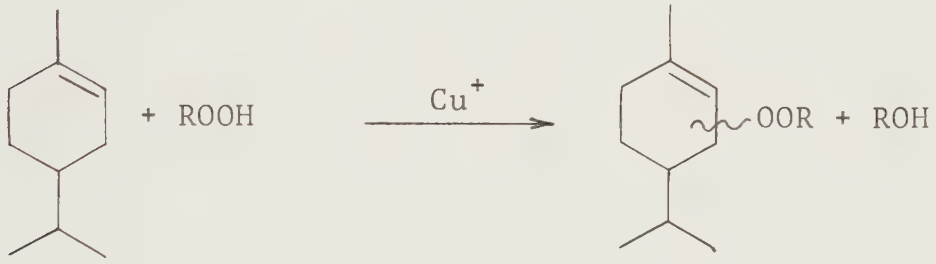
DEUXIEME PARTIE

PEROXYDATION EN SERIE p-MENTHENIQUE

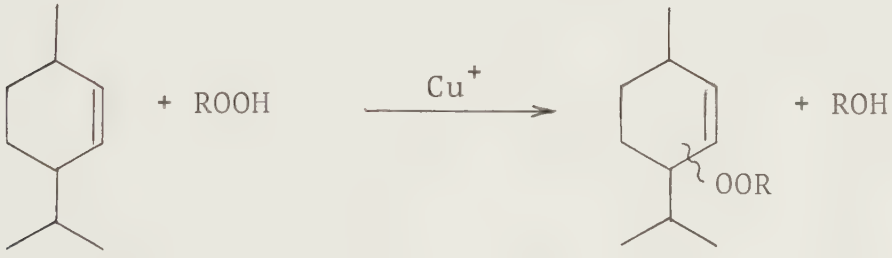
CHAPITRE I

PEROXYDATION DES p-MENTHENE-1 et p-MENTHENE-2

La peroxydation des composés à structure p-menthénique peut être envisagée. Les positions réactives correspondent aux positions allyliques, c'est-à-dire à deux atomes de carbone secondaires pour le p-menthène-1 et, pour le p-menthène-2, à deux atomes tertiaires. Comme la labilité de l'atome d'hydrogène dépend en particulier de la classe de l'atome de carbone sur lequel il est fixé, le pourcentage d'attaque sur les positions réactives de chacune des molécules doit être voisin. Cependant, il sera nécessaire de tenir compte des influences électronique et stérique des substituants méthyle et isopropyle contigüs aux carbones réactifs.



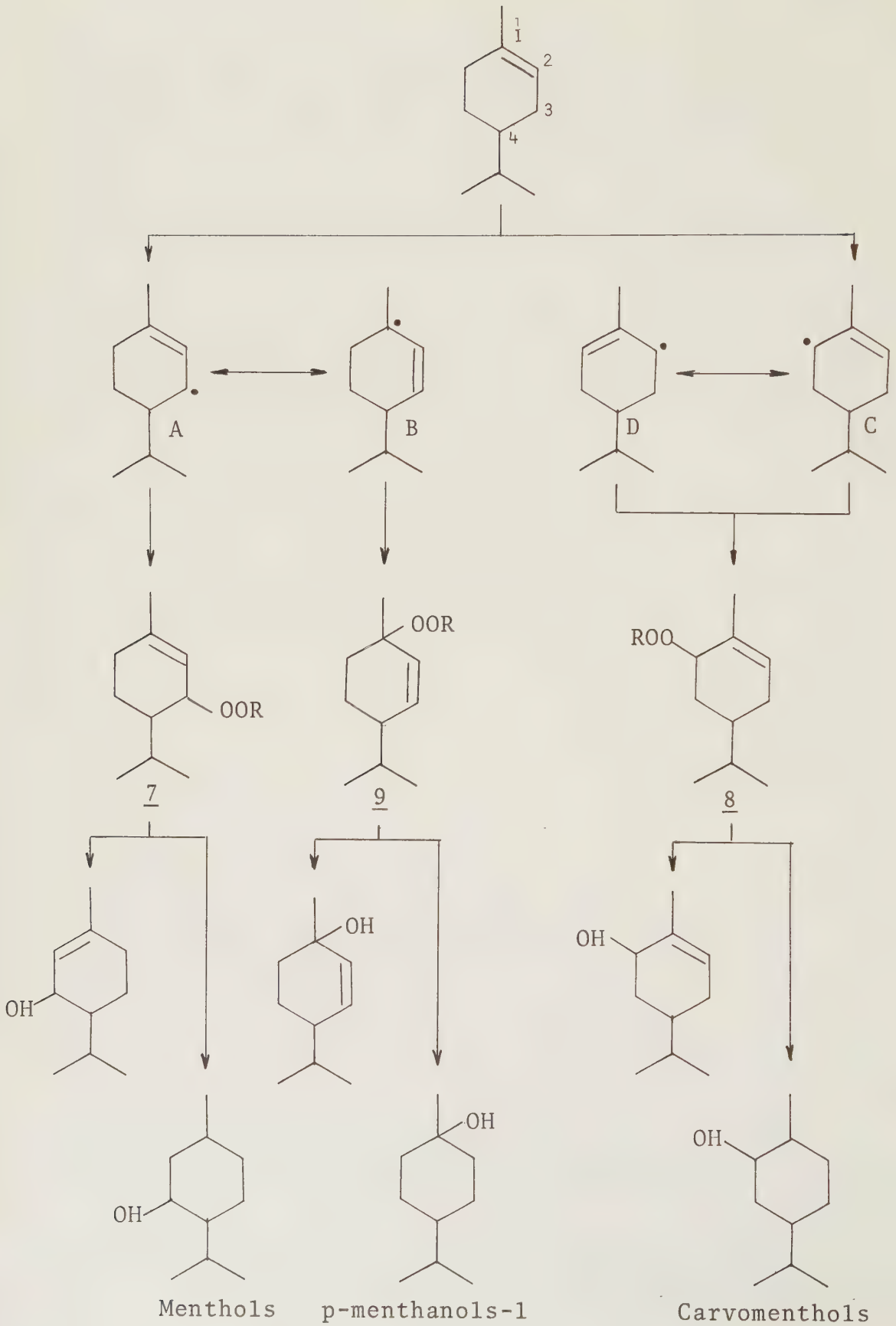
p-menthène-1
(carvomenthène)

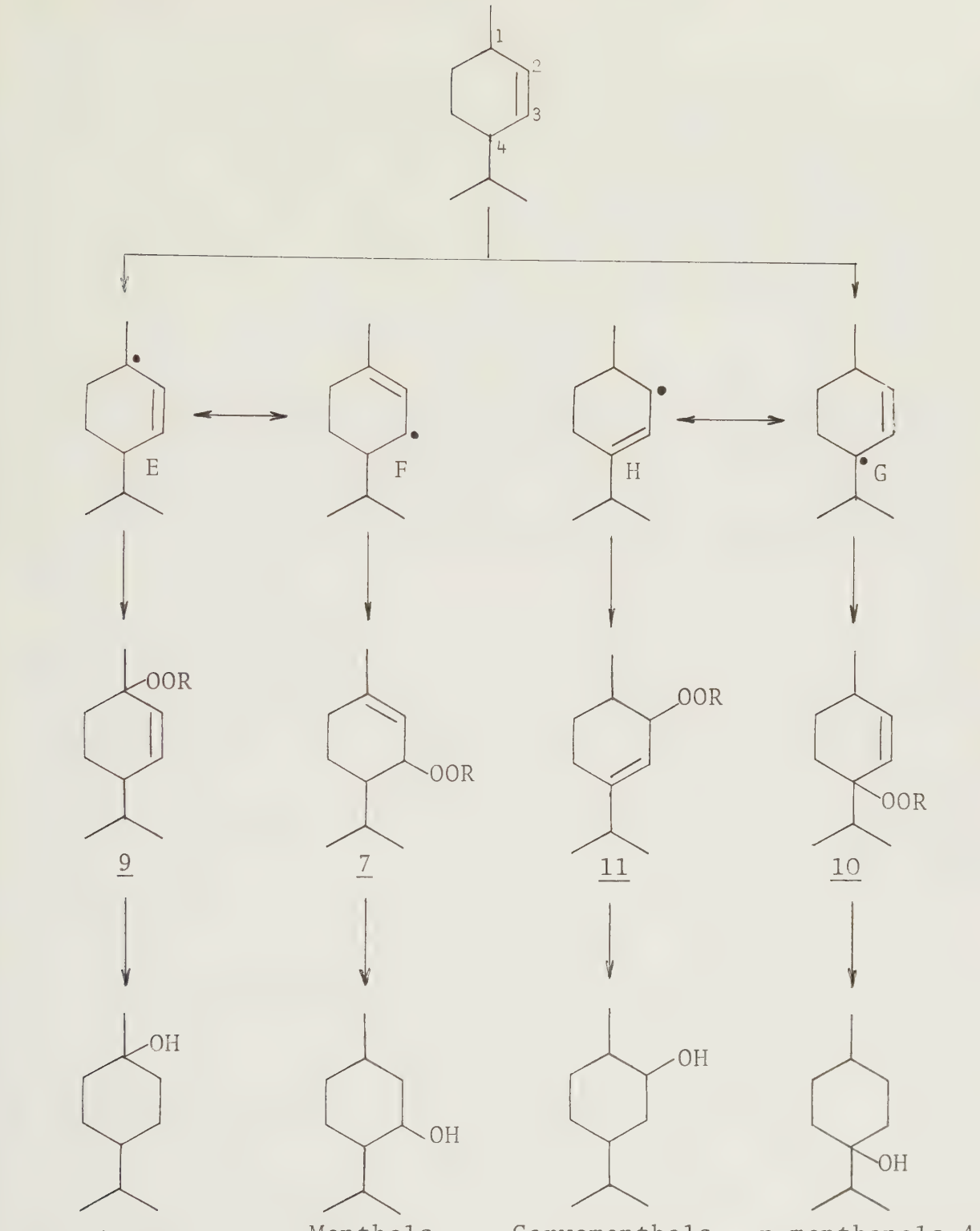


p-menthène-2

Pour le p-menthène-1 la phase d'initiation conduit au radical A et à son isomère B, ainsi qu'au radical C identique à son isomère D.

De même pour le p-menthène-2, il faut considérer les radicaux E et G ainsi que leurs isomères F et H.


1
2
3
4
A
B
D
C
OOR
OOR
ROO
7
9
8
OH
OH
OH
OH
OH
Menthols
p-menthanols-1
Carvomenthols


1
2
3
4
E
F
H
G
OOR
OOR
OOR
OOR
9
7
11
10
OH
OH
OH
OH
p-menthanols-1
Menthols
Carvomenthols
p-menthanols-4

On constate que parmi les quatre radicaux possibles dans chaque cas, plusieurs sont identiques et conduisent, après réduction totale des peroxydes, aux mêmes alcools.

A = F radical libre en position 3 conduira aux menthols
B = E " 1 " p-menthanols-1
C = D " 6 } conduiront aux carvomenthols
et H " 2 }

D'après ce que nous avons déjà vu au cours de l'étude de la peroxydation de l'α-pinène, l'intervention des radicaux tertiaires, B et E d'une part et G d'autre part, doit être faible. Il faut donc s'attendre à une grande similitude entre les fractions peroxydiques obtenues à partir des deux p-menthènes étudiés.

Au cours de la purification du produit brut de la réaction de peroxydation t-butylique du carvomenthène, une fraction peroxydique (90 %) est isolée à côté de produits non peroxydiques : fractions cétonique (carvotanacétone) 4 %, et alcoolique (carvotanacétols et p-menthène-2 ol-1) 6 %. L'époxy-1,2 p-menthane est entraîné par distillation du carvomenthène résiduel.

La réduction de la fraction peroxydique par l'hydrogène naissant permet d'obtenir un mélange de pipéritols, carvotanacétols et p-menthène-2 ols-1. La séparation des alcools secondaires n'est pas complète ; une oxydation chromique permet l'identification des cétones correspondantes.

La saturation complète par l'hydrogène en présence de nickel de Raney conduit aux alcools saturés : menthols, carvomenthols et p-menthanols-1. Leur séparation sur alumine est très délicate ; on met cependant en évidence la présence des quatre stéréoisomères du menthol, puis les carvomenthols et enfin les p-menthanols-1.

L'étude des alcools de réduction a également été réalisée en chromatographie en phase gazeuse.

La séparation des stéréoisomères par chromatographie en phase gazeuse de certains alcools saturés à structure p-menthanique a été étudiée ; c'est ainsi que BARON et MAUME ([66]) TEISSEIRE ([67]) ont respectivement utilisé comme phase stationnaire le "Reoplex 400" d'une part, l'adipate de polyéthylène glycol et l'hyprose SP 80 d'autre part, sans obtenir une séparation complète des quatre stéréoisomères du menthol. SCHRŒTER et ELIEL ([68]) HAECKEL ([69]) se sont intéressés aux carvomenthols. Ils ont comparé les résultats obtenus en utilisant plusieurs phases stationnaires et montré que le carbowax et l'hyprose permettaient la meilleure séparation.

Pour notre part, nous avons séparé les stéréoisomères du menthol et du carvomenthol sur une colonne CX 20M. L'ordre d'élution en fonction du temps de rétention est identique à celui donné par les auteurs précédents.

Le mélange des menthols et carvomenthols se sépare très mal ; dans le chromatogramme correspondant on n'observe que cinq pics (fig.2).

A - *p-MENTHENE 1*

Le chromatogramme des alcools de réduction obtenus par hydrogénation catalytique de la fraction peroxydique du p-menthène-1 présente les cinq pics caractéristiques du mélange menthols et carvomenthols. Il y a, en plus, deux pics nettement séparés correspondant respectivement aux cis et trans-p-menthanols-1† (fig. 3)

† En ce qui concerne l'isomérie cis-trans des alcools tertiaires, on considère les positions respectives du groupe isopropyle et du groupe fonctionnel.

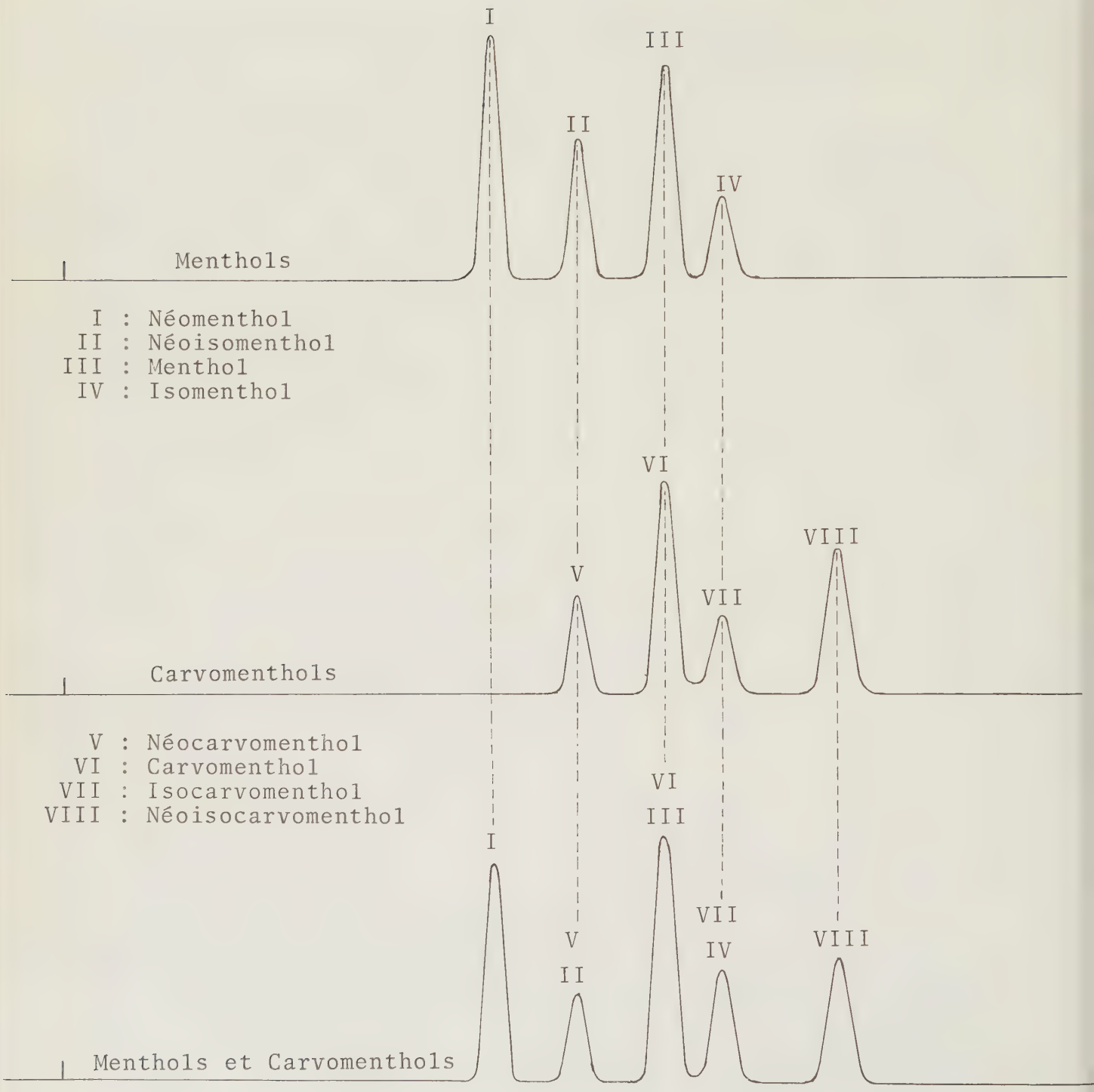
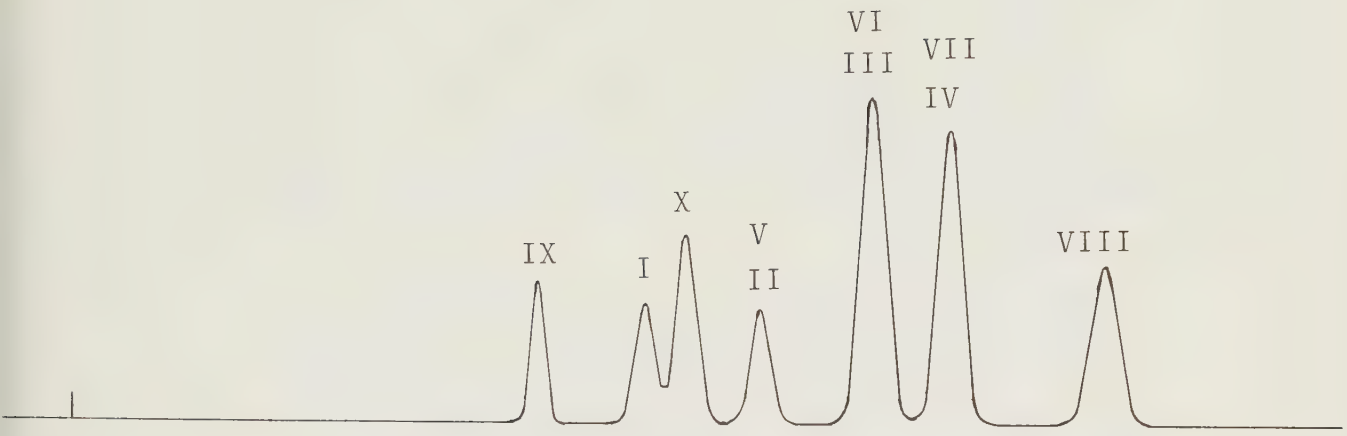
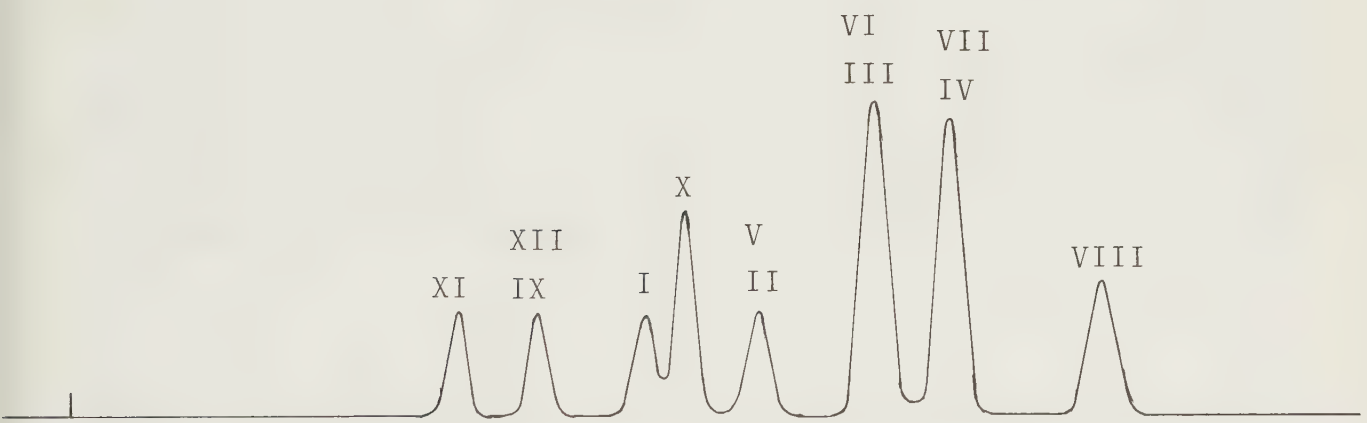

I
III
II
IV
Menthols
I : Néomenthol
II : Néoisomenthol
III : Menthol
IV : Isomenthol
VI
VIII
V
VII
Carvomenthols
V : Néocarvomenthol
VI : Carvomenthol
VII : Isocarvomenthol
VIII : Néoisocarvomenthol
VI
I
III
VII
V
VIII
IV
II
Menthols et Carvomenthols

Figure 2



Produit de réduction des peroxydes obtenus à partir du p-menthène-1



Produit de réduction des peroxydes obtenus à partir du p-menthène-2

IX : cis-p-menthanol-1
X : trans-p-menthanol-1
XI : cis-p-menthanol-4
XII : trans-p-menthanol-4

Figure 3

On en déduit les résultats suivants :

- menthols, carvomenthols } 77-80 %
- p-menthanols-1 ... 20-23 % { cis 6-8 % ; trans 12-15 %

La chromatographie sur alumine permet d'obtenir une séparation à peu près convenable des menthols et carvomenthols. Ainsi l'étude quantitative des alcools peut être complétée et l'on a approximativement :

- menthols ... 25-30 %
- carvomenthols ... 50-55 %
- p-menthanols ... 20-23 % { cis 6-8 % ; trans 12-15 %

On constate que l'élimination de l'atome d'hydrogène en position allylique se fait dans les mêmes proportions en positions 3 et 6, comme il était prévu. Pour l'attaque sur l'atome de carbone en 3, le couplage radicalaire peut avoir lieu, entre le radical peroxy et le radical secondaire A ou tertiaire B. On constate, ainsi que nous l'avons déjà vu, que les positions tertiaires sont défavorisées en raison d'un effet stérique plus important. Celui-ci est également responsable de la prédominance de l'isomère trans dans les p-menthanols-1.

3 - *p-MENTHENE-2*

Le produit brut de la peroxydation t-butylique du p-menthène-2 est purifié sur alumine. On isole, à côté d'une fraction peroxydique, 80 % de produits secondaires : époxy-3,4 pinane, 4 %, une fraction cétonique (p-menthène-1 one-3), 6 %, une fraction alcoolique (p-menthène-2 ols-1 et p-menthène-2 ols-3), 10 % .

Les alcools saturés provenant de la réduction complète de la fraction peroxydique sont identifiés. En plus de ceux obtenus dans le cas précédent, on note la présence d'une faible quantité de cis et trans-p-menthanols-4. L'étude quantitative par chromatographie en phase gazeuse ne peut pas être totale à cause de l'impossibilité de séparer les menthols et les carvomenthols. La chromatographie sur alumine permet de compléter cette étude et l'on peut donner pour le mélange des alcools la composition suivante :

- menthols	...	20-25 %	65-75%
- carvomenthols	...	45-50 %	
- p-menthanols-1	...	16-22 %	
- p-menthanols-4	...	4-10 %	

Comme dans le cas précédent, on constate que l'arrachement de l'atome d'hydrogène a lieu en proportions comparables en positions 1 et 4, et que le pourcentage des alcools secondaires est très supérieur à celui des alcools tertiaires. L'effet stérique lors de la réaction de couplage radicalaire apparaît également dans la comparaison des alcools tertiaires. L'encombrement du groupe méthyle étant inférieur à celui de l'isopropyle, le pourcentage de p-menthanol-1 formé est supérieur à celui du p-menthanol-4.

C - *COMPARAISON AVEC L'AUTOXYDATION*

L'autoxydation du p-menthène-1 fournit un oxydat qui, après réduction par le sulfite de sodium, conduit à un mélange complexe, duquel sont isolés les p-menthène-2 ols-1 (23 à 26 %) et les carvotanacétols (31 à 39 %) ([70]). Les pipéritols ne sont présents qu'en très faible quantité ([71]). La comparaison de ces résultats avec ceux que nous avons obtenus au cours de la peroxydation, nous indique que l'arrachement de l'atome d'hydro-

gène au cours de la phase initiale a lieu sur les mêmes atomes de carbone. Cependant, la très faible importance des pipéritols dans l'oxydat réduit indique que le radical A (provenant de l'arrachement de l'hydrogène en 3) réagit presque exclusivement sous sa forme isomère B dans l'autoxydation. Dans la peroxydation nous avons déjà vu que le radical secondaire A intervenait pour une plus grande part que son isomère tertiaire B, ceci pouvant être dû à l'influence stérique du groupe peroxy. Les résultats différents de l'autoxydation, en ce qui concerne la répartition des alcools de réduction, pourraient s'interpréter par une plus grande stabilité du radical tertiaire par rapport au radical secondaire, ainsi que par un effet stérique négligeable pour la fixation d'oxygène, ou par un intermédiaire de réaction plus favorable au cours de cette fixation.

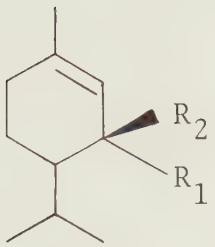
Il en est de même pour le p-menthène-2, BAIN ([72]), qui a oxydé cet hydrocarbure, mentionne que les pipéritols (provenant du radical F) ne représentent que 5 % contre 32 % pour les p-menthène-2 ols-1 (provenant du radical isomère E)

En résumé, la peroxydation des p-menthènes-1 et 2 conduit à plusieurs types de peroxydes dont les proportions respectives ont été déterminées en étudiant la fraction alcoolique obtenue par leur réduction totale.

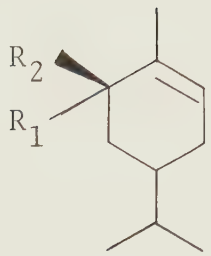
Les peroxydes formés sont les suivants :

- cis et trans-t-butyl peroxy-3 p-menthène-1 7a et 7b †
- cis et trans-t-butyl peroxy-6 p-menthène-1 8a et 8b
- cis et trans-t-butyl peroxy-1 p-menthène-2 9a et 9b
- cis et trans-t-butyl peroxy-4 p-menthène-2 10a et 10b
- cis et trans-t-butyl peroxy-2 p-menthène-3 11a et 11b

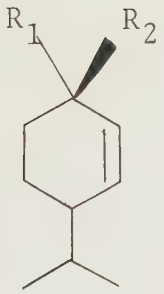
† Les indices a et b correspondent respectivement aux isomères cis et trans.



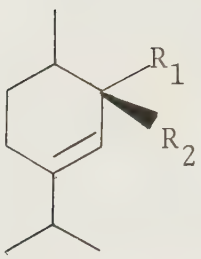
7



8



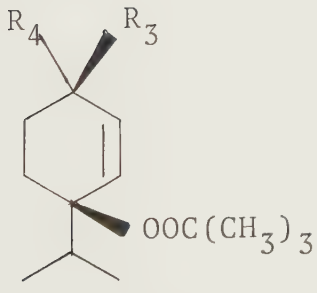
9



11

a) R_1 = $-OOC(CH_3)_3$ R_2 = H

b) R_1 = H R_2 = $-OOC(CH_3)_3$



10

a) R_3 = CH_3 R_4 = H

b) R_3 = H R_4 = CH_3

I - MATIERES PREMIERES ET PRODUITS DE REFERENCE

p-menthène-1

obtenu par hydrogénation en présence de nickel de Raney, à température ambiante et sous pression atmosphérique, du d-limonène en solution dans l'éthanol absolu ([73]).

Eb_{25} = 74-75°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4578 $\quad (\alpha)_D$ = + 17,8°

p-menthène-2

Le p-menthène-2 est préparé selon la méthode décrite par W. HUCKEL et W. TAPPE ([74]).

Le p-toluène sulfonate de menthyle est tout d'abord préparé par action du chlorure de p-toluène sulfonyle sur le menthol en solution dans la pyridine. Après recristallisation dans le méthanol, l'ester se présente sous forme de cristaux blancs F = 94°C. Par addition dans l'éthylate de sodium et extraction, le p-menthène-2 brut est obtenu. Sa purification est réalisée par distillation en atmosphère inerte.

Eb_{25} = 67-68°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4500 $\quad (\alpha)_D$ = + 144°

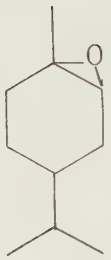
p-menthène-1 one-3 (pipéritone)

C'est un produit commercial soigneusement redistillé.

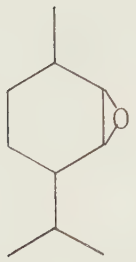
Eb_3 = 84°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4848 $\quad d_4^{20}$ = 0,932

p-menthène-1 one-6 (carvotanacétone)

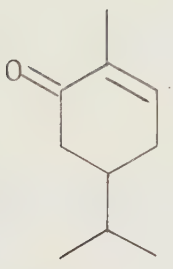
La carvotanacétone est obtenue par hydrogénation partielle de la carvone en solution dans l'acide acétique et en



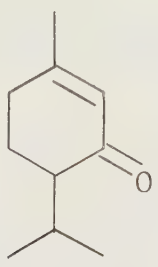
époxy-1,2 p-menthane



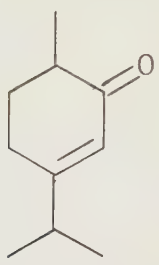
époxy-2,3 p-menthane



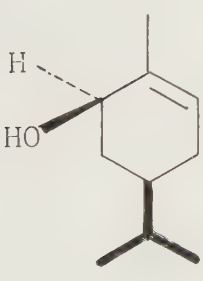
p-menthène-1 one-6
carvotanacétone



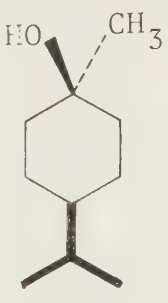
pipéritone
p-menthène-1 one-3



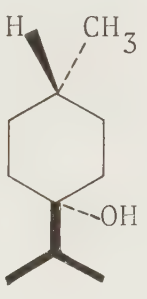
p-menthène-3 one-2



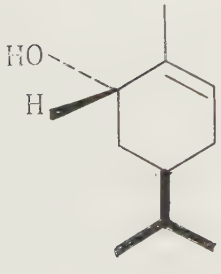
cis
carvotanacétol



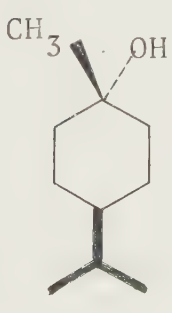
cis
p-menthanol-1



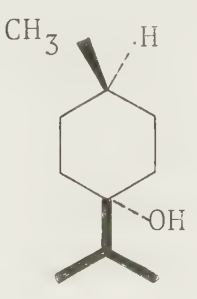
cis
p-menthanol-4



trans
carvotanacétol



trans
p-menthanol-1



trans
p-menthanol-4

présence de platine d'Adams ([75]). Elle est purifiée par l'intermédiaire de sa semicarbazone (F = 171°C).

Eb_{12} = 98-99°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4804

p-menthène-3 one-2

Cette cétone est obtenue par isomérisation de la dihydrocarvone en présence d'acide formique ([76]).

Eb_{14} = 105-106°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4822

Epoxy-1,2 p-menthane

Préparé par action d'une solution chloroformique d'acide perbenzoïque sur le carvomenthène ([77]).

Eb_{14} = 76-78°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4508

Epoxy-2,3 p-menthane

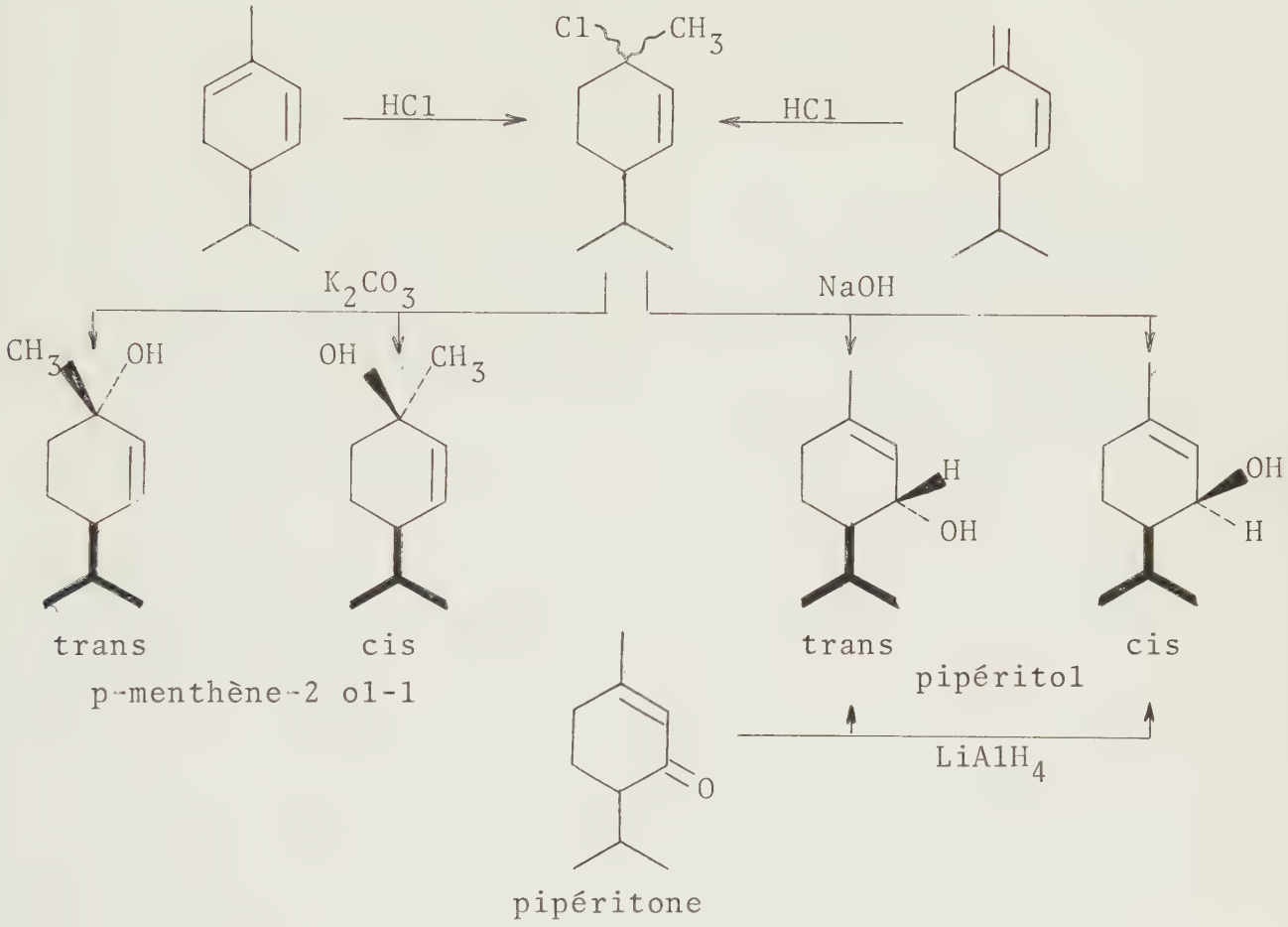
Obtenu par époxydation du p-menthène-2 ([78]) par l'acide perbenzoïque.

Eb_{12} = 81°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4520 $\quad d_4^{20}$ = 0,906

p-menthène-2 ols-1 et p-menthène-1 ols-3

Un mélange d'α et β-phellandrène, obtenu par distillation fractionnée de l'essence d'Eucalyptus Dives est traversé par un courant d'HCl sec. Le chlorhydrate traité par une solution de carbonate de potassium, donne les p-menthène-2 ols-1 ([79]). L'action d'une solution alcaline sur le chlorhydrate conduit aux

p-menthène-1 ols-3 (pipéritols) ([80]). Ces derniers sont également préparés par réduction de la pipéritone au moyen de l'alumino-hydrure de lithium.



p-menthène-2 ols-1 (cis et trans)

Eb_{11} = 88-92°C n_D^{20} = 1,4710 d_4^{20} = 0,915

p-menthène-1 ols-3 (pipéritols) cis et trans

$Eb_{0,3}$ = 64-66°C n_D^{20} = 1,4776 d_4^{20} = 0,920

La chromatographie préparative (colonne HY à 170°C) nous a permis d'isoler des échantillons purs de chacun des isomères :

- cis-pipéritol $n_D^{20} = 1,4780$

- trans-pipéritol $n_D^{20} = 1,4784$

p-menthène-1 ols-6 (carvotanacétols)

Par réduction de la carvotanacétone au moyen de l'aluminohydrure de lithium, on obtient un mélange de carvotanacétols cis et trans ([81])

$Eb_{0,3} = 62\text{-}64°C$ $\qquad$ $n_D^{20} = 1,4798$

La chromatographie préparative (colonne HY à 170°C) permet de séparer un échantillon pur de chacun des isomères :

- cis-carvotanacétol $n_D^{20} = 1,4812$

- trans-carvotanacétol $n_D^{20} = 1,4790$

Ces isomères ont été préparés par SCHROETER ([82]) par hydrogénation ménagée des cis et trans carvéols.

p-menthanols-1

Obtenus par hydrogénation catalytique des cis et trans-β-terpinéols ([83]) ou par condensation de l'iodure de méthyl magnésium sur la p-isopropylcyclohexanone ; les deux isomères sont

alors séparés par chromatographie préparative sur CX 20M.

- cis-p-menthanol-1

  Eb_3 = 67-68°C n_D^{20} = 1,4600 d_4^{20} = 0,897

- trans-p-menthanol-1 F = 45-46°C

p-menthanols-4

Obtenus par action de la p-méthylcyclohexanone sur le bromure d'isopropyl magnésium. La chromatographie préparative permet de séparer les deux isomères.

cis-p-menthanol-4

$Eb_{0,4}$ = 55°C n_D^{20} = 1,4600 d_4^{20} = 0,909

trans-p-menthanol-4 F = 51°C

menthols

Obtenus par réduction des pipéritols en présence de nickel de Raney

Eb_2 = 70-75°C n_D^{20} = 1,4635

La chromatographie en phase gazeuse sur CX 20M indique la présence des quatre stéréoisomères.

carvomenthols

Obtenus par réduction des carvotanacétols en présence de nickel de Raney

Eb_2 = 75-78°C n_D^{20} = 1,4660

De même que pour les menthols, la chromatographie en phase gazeuse indique la présence des quatre stéréoisomères.

II - ACTION DE L'HYDROPEROXYDE DE t-BUTYLE SUR LE p-MENTHENE-1

1°) Préparation des peroxydes

La réaction est effectuée en chauffant à 70° un mélange de 138 g (1 mole) de p-menthène-1 et 25 g (0,125 mole) d'hydroperoxyde de t-butyle en présence de 0,15 g de chlorure cuivreux. Un dosage iodométrique indique qu'après 8h de réaction l'hydroperoxyde a disparu à 75 %.

2°) Séparation des peroxydes

La distillation permet de séparer 3 fractions

Fraction 1	$Eb_{25} \leqslant 44°$	20 g	
Fraction 2	$Eb_{1,5} = 40°$	115 g	
Résidu		27 g	$n_D^{20} = 1,4600$

Etude des fractions précédentes

Un nouveau fractionnement conduit aux résultats suivants :

a) pour la fraction 1 :

$Eb_{25} < 35°$	8 g	$n_D^{20} = 1,3975$	alcool t-butylique et hydroperoxyde
$= 35-40°$	7 g	$n_D^{20} = 1,4020$	hydroperoxyde et p-menthène (traces)
$= 40-74°$	5 g	$n_D^{20} = 1,4555$	p-menthène-1

b) pour la fraction 2 :

Eb_{25} = 74-75°	113,5 g		p-menthène-1
Queues de distillation	1,5 g	n_D^{20} = 1,4503	époxy-2,3 p-menthane

c) Le résidu de la réaction de peroxydation est constitué des peroxydes mixtes souillés d'impuretés cétoniques et alcooliques. Les essais de purification des peroxydes par distillation ont entraîné une décomposition importante de ces derniers.

Une chromatographie sur alumine à partir du produit brut permet d'identifier les constituants du mélange :

- peroxydes mixtes ..... 90 %
- cétone (carvotanacétone) ..... 4 %
- alcools (carvotanacétols et p-menthène-2 ols-1) 6 %

La mise en évidence et l'étude quantitative des produits légers de la réaction nous permet de vérifier le mécanisme de peroxydation proposé, c'est-à-dire que deux molécules d'hydroperoxyde de départ doivent donner une molécule de peroxyde et une molécule d'alcool soit :

- hydroperoxyde de t-butyle qui a réellement réagi	19 g	0,210 mole
- peroxydes mixtes	24,5 g	0,108 mole
- alcool butylique tertiaire	7,5 g	0,100 mole

On constate qu'en première approximation il y a autant de molécules de peroxydes formés que d'alcool t-butylique isolé.

La fraction peroxydique isolée par chromatographie sur alumine présente les constantes suivantes :

$n_D^{20} = 1,4579$ $\qquad$ $d_4^{20} = 0,897$

RM_D calc. : 68,32 $\qquad$ obs. : 68,59

Analyse $C_{14}H_{26}O_2$: Calc. % : C 74,33 $\qquad$ H 11,50
Tr. 74,65 $\qquad$ 11,01

III - REDUCTION DES PEROXYDES MIXTES

Selon la technique de réduction utilisée, nous pouvons envisager la présence des alcools suivants :

Alcools insaturés
- pipéritols cis et trans
- carvotanacétols cis et trans
- p-menthène-2 ols-1

Alcools saturés
- menthols (4 isomères)
- carvomenthols (4 isomères)
- p-menthanols-1 cis et trans

1°) *Réduction par l'hydrogène naissant* (Na et H_2O)

La réduction par l'hydrogène naissant obtenu par action du sodium sur l'eau conduit à un mélange d'alcools éthyléniques

$n_D^{20} = 1,4751$

a) étude par chromatographie sur alumine

Le produit de la réduction en solution dans l'éther de pétrole est chromatographié sur alumine désactivée par 5 % d'eau.

L'étude par spectroscopie infrarouge indique la présence de :

- pipéritol trans
- mélange pipéritols et carvotanacétols
- p-menthène-2 ols-1

Les deux familles d'alcools secondaires ne sont pas séparées, leur présence est déduite des principales bandes d'absorptions relevées dans le spectre du mélange. Par contre la séparation de l'alcool tertiaire, qui est élué le dernier est plus facile. Le mélange des pipéritols et carvotanacétols exempt d'alcool tertiaire, recueilli par chromatographie sur alumine est oxydé en cétones correspondantes, qui peuvent être identifiées par l'intermédiaire de leurs dérivés cristallisés et plus particulièrement leur dinitro-2,4 phénylhydrazone.

	Dinitro-2,4 phénylhydrazone		Semicarbazone
Carvotanacétone	F = 192°C rouge foncé	.....	F = 178°C
Pipéritone	F = 118°C orange	.....	F = 229°C

b) étude par chromatographie en phase gazeuse

Sur les colonnes utilisées, CX 20M, DEGS, PEGA, HY 80, les cis et trans-pipéritols ou carvotanacétols sont assez aisément

séparés ; l'isomère trans a généralement un temps de rétention inférieur à celui de l'isomère cis correspondant. Lorsque les deux alcools sont en mélange, nous ne pouvons pas isoler les quatre pics.

Pour les pipéritols et les p-menthène-2 ols-1 nous observons une légère déshydratation au cours de la chromatographie.

Dans ces conditions la chromatographie en phase gazeuse peut être utilisée pour faire une étude qualitative et quantitative des alcools obtenus par réduction de la fraction de peroxydation du p-menthène-1.

2°) *Réduction par l'hydrogène en présence d'un catalyseur*

Nous avons déjà remarqué que la séparation des alcools saturés était plus facile que celle des insaturés correspondants, aussi nous avons réduit le mélange des peroxydes par l'hydrogène en présence d'un catalyseur (nickel de Raney). Le produit obtenu $n_D^{20} = 1,4585$ est étudié selon les deux techniques habituelles.

a) chromatographie sur alumine

Les produits seront identifiés par comparaison de leur spectre infrarouge avec ceux des produits de référence. Pour ce qui est des menthols nous avons eu recours à l'étude de NAVES sur les stéréoisomères du menthol.

Les fractions sont respectivement identifiées aux :

- néomenthol
- isomenthol et menthol
- carvomenthols
- p-menthanols-1

Dans le cas d'une élution très lente, la séparation entre les trois familles, menthols, carvomenthols et p-menthanols-1 est assez satisfaisante et permet d'avoir un ordre de grandeur du pourcentage de chaque famille ; c'est ainsi que l'on observe :

- menthols ... 25 %
- carvomenthols ... 55 %
- p-menthanols-1 ... 20 %

b) chromatographie en phase gazeuse

Le chromatogramme des alcools de réduction possède les pics correspondant au mélange des menthols et carvomenthols ainsi que ceux des cis et trans-p-menthanols-1.

Si la réduction est arrêtée lorsque 80 % de la quantité théorique d'hydrogène sont absorbés, on isole à côté des alcools précédents :

Une fraction peroxydique saturée qui possède les caractéristiques suivantes :

$Eb_{0,3}$ = 50-51° n_D^{20} = 1,4458 d_4^{20} = 0,883

RM_D calc. : 68,79 Obs. : 68,82

Analyse $C_{14}H_{28}O_2$: Calc. % : C 73,68 H 12,28

Tr. 73,46 12,28

IV - ACTION DE L'HYDROPEROXYDE DE t-BUTYLE SUR LE p-MENTHENE-2

1°) Préparation des peroxydes

La peroxydation est réalisée à partir d'un mélange de 68 g (0,5 mole) de p-menthène-2 et 11,5 g (0,125 mole)

d'hydroperoxyde de t-butyle en présence de 0,1 g de chlorure cuivreux. Après 7 h de réaction, 80 % de l'hydroperoxyde a réagi.

2°) *Séparation des peroxydes*

Par distillation on isole plusieurs fractions.

Eb_{23} = 25-27°	5,5 g	n_D^{20} = 1,3915	Alcool t-butylique et hydroperoxyde
= 25-38°	3 g	n_D^{20} = 1,3975	Hydroperoxyde
= 40-65°	3 g	n_D^{20} = 1,4502	p-menthène-2 impur
= 67-68°	48 g	n_D^{20} = 1,4500	p-menthène-2
Résidu	16 g	n_D^{20} = 1,4658	Produit brut

3°) *Purification des peroxydes*

La chromatographie sur alumine permet de séparer les peroxydes des impuretés qu'ils contiennent, époxyde et produits de décomposition.

- *peroxydes mixtes* (80 %)

n_D^{20} = 1,4608 d_4^{20} = 0,902

RM_D calc. : 68,32 Obs. : 68,70

Analyse $C_{14}H_{26}O_2$: Calc. % : C 74,33 H 11,50

Tr. 74,26 11,46

- *époxy-3,4 pinane* (4 %) identifié par comparaison du spectre infrarouge avec celui du produit de référence.

- *fraction cétonique* (6 %) p-menthène-1 one-3 souillée probablement de p-menthène-3 one-2.

- *fraction alcoolique* (10 %) p-menthène-1 ols-3 et p-menthène-2 ols-1 principalement.

V - REDUCTION DES PEROXYDES MIXTES

Selon les modes de réduction déjà envisagés, les alcools suivants peuvent être attendus.

Alcools insaturés
- pipéritols cis et trans
- p-menthène-3 ols-2 cis et trans
- p-menthène-2 ols-1 cis et trans
- p-menthène-2 ols-4 cis et trans

Alcools saturés
- menthols (4 isomères)
- carvomenthols (4 isomères)
- p-menthanols-1 cis et trans
- p-menthanols-4 cis et trans

On obtient donc les mêmes familles d'alcools que dans le cas du p-menthène-1 avec en plus les p-menthanols-4 ; en ce qui concerne les alcools insaturés la séparation est mauvaise aussi bien par chromatographie en phase liquide sur alumine qu'en phase gazeuse. Nous nous sommes donc bornés à la réduction de la fraction peroxydique par l'hydrogène en présence de nickel de Raney en vue de l'obtention des alcools insaturés.

Réduction par l'hydrogène en présence d'un catalyseur

Le mélange d'alcools saturés obtenu de la manière habituelle est étudié selon les deux techniques.

a) chromatographie sur alumine

L'étude par chromatographie sur alumine des alcools saturés conduit à des résultats identiques à ceux déjà obtenus dans le cas du p-menthène-1 ; les menthols et carvomenthols sont identifiés, à côté d'alcools tertiaires (p-menthanols-1 et p-menthanols-4).

b) chromatographie en phase gazeuse

Le chromatogramme des alcools de réduction présente l'ensemble des 5 pics caractéristiques du mélange menthols-carvomenthols ; ces pics sont très exactement superposables à ceux obtenus dans le cas du p-menthène-1.

L'ensemble des études par chromatographie sur alumine et en phase gazeuse permet d'établir la composition du mélange des alcools de réduction.

- menthols ... 20-25 %
- carvomenthols ... 45-50 %
- p-menthanols-1 ... 16-20 %
- p-menthanols-4 ... 8-10 %

CHAPITRE II

PEROXYDATION DU p-MENTHADIENE-1,8 ET DES CIS ET TRANS-p-MENTHENES-8

PARTIE THEORIQUE

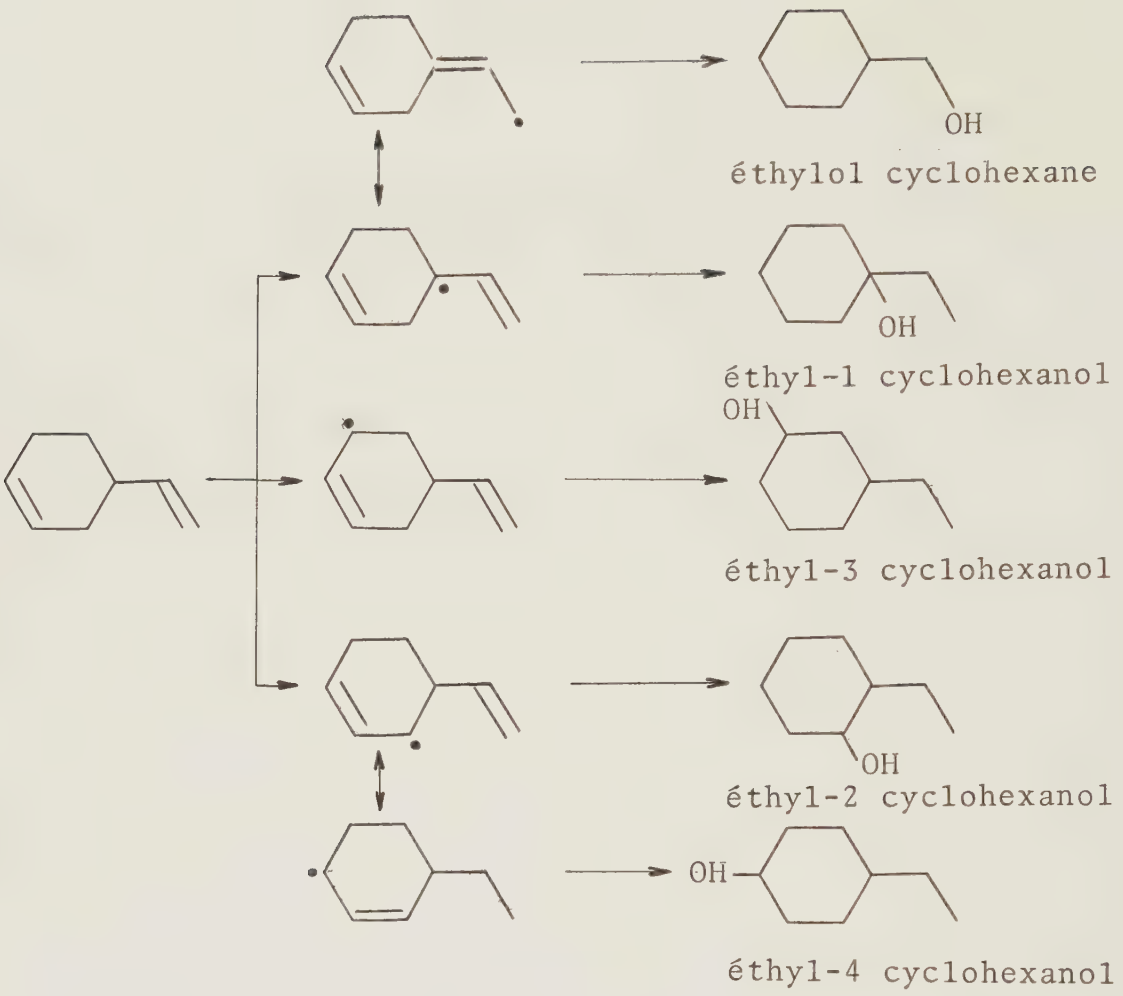
Peroxydation du limonène

Lorsque nous avons entrepris l'étude de la peroxydation d'un composé à deux doubles liaisons non conjuguées, par exemple le p-menthadiène-1,8 (limonène), aucun résultat n'était publié à ce sujet.

Parallèlement à notre travail, SHELTON et HENDERSON ([36-85]) ont étudié la peroxydation du vinyl-4 cyclohexène. Cette oléfine contient à la fois, un groupe vinyle et une double liaison intracyclique avec plusieurs positions possibles pour l'élimination de l'atome d'hydrogène.

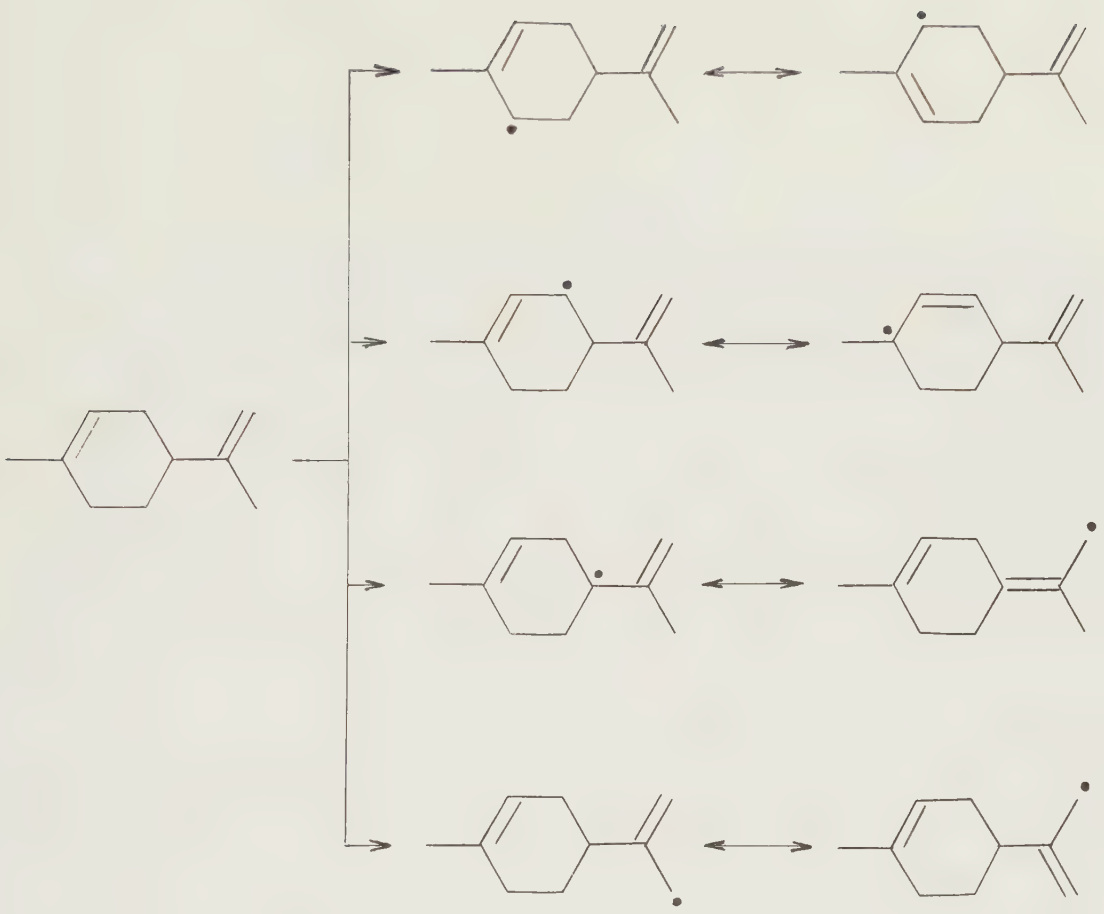
Les peroxydes obtenus par peroxydation t-butylique du vinyl-4 cyclohexène sont réduits en éthylcyclohexanols correspondants. L'étude des alcools montre que la peroxydation s'est effectuée d'une façon prédominante en position 6 et en faible proportion en position 3, c'est-à-dire aux deux positions en α de la double liaison intracyclique. L'éthyl-1 cyclohexanol n'est présent qu'en très faible quantité, ce qui permet de conclure que la peroxydation du vinyl-4 cyclohexène se produit peu en position 4, bien qu'il y ait un atome de carbone tertiaire en α de la double liaison vinylique.

Ces résultats ont été comparés à ceux de l'autoxydation, en particulier à l'étude de BRILL ([86]) qui avait obtenu principalement l'hydroperoxy-4 vinyl-4 cyclohexène. Le désaccord entre les positions réactives de la peroxydation et de l'autoxydation avait été constaté par SHELTON et HENDERSON qui avaient conclu à un effet stérique important pour le groupe t-butyl peroxy.



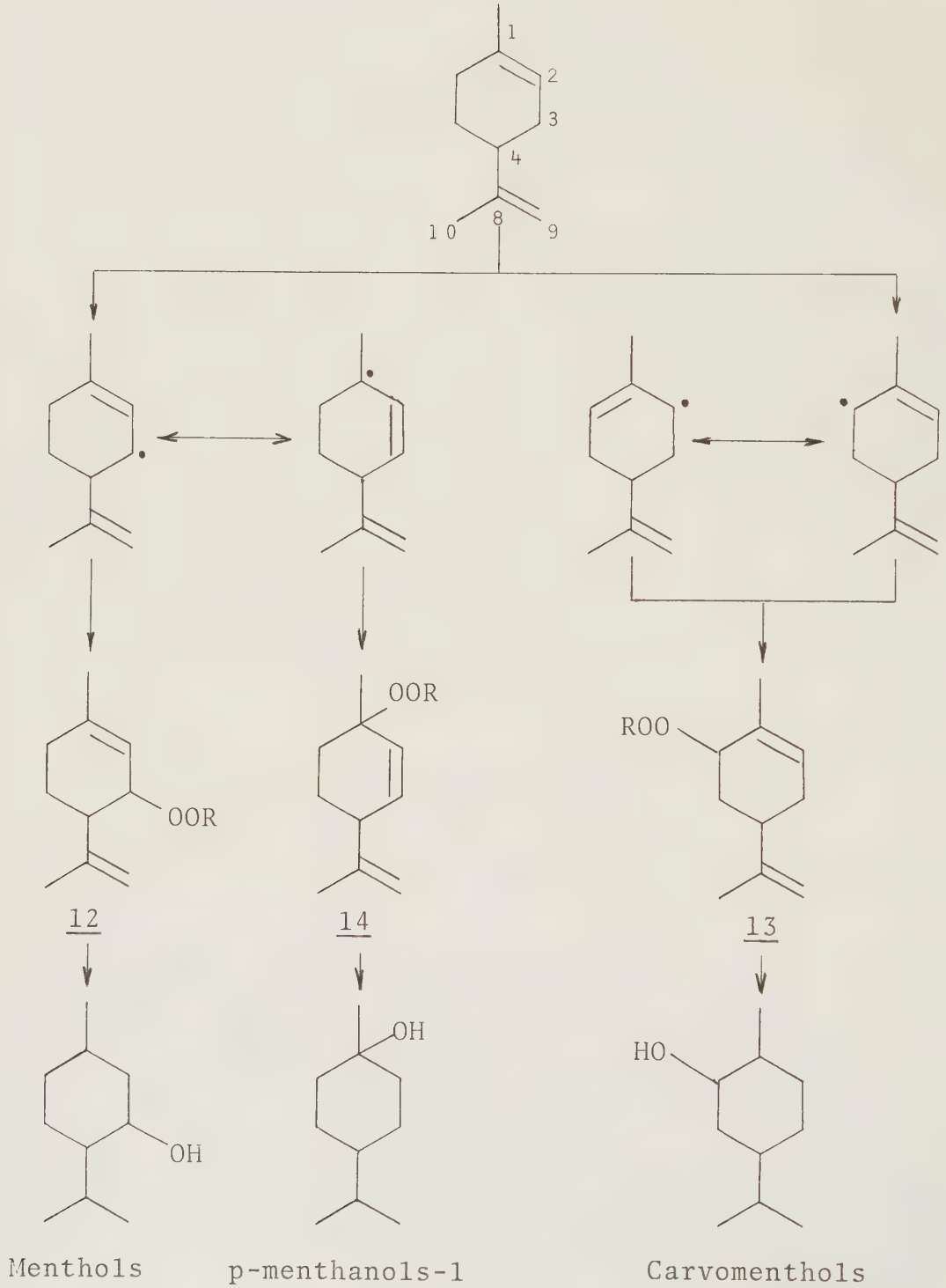
Plus récemment FARRISSEY ([87]), mettant en doute les résultats de BRILL sur l'autoxydation du vinyl-4 cyclohexène, montrait une grande similitude de la réactivité de la molécule dans les deux cas (autoxydation et peroxydation).

Comme le vinyl-4 cyclohexène, le limonène présente deux doubles liaisons : un groupe isopropényle et une double liaison intracyclique, c'est-à-dire un grand nombre de possibilités pour l'élimination de l'atome d'hydrogène, soit quatre positions allyliques avec intervention d'isomères de résonance pour certains radicaux.



Les positions de peroxydation sur les atomes de carbones en α de la double liaison intracyclique correspondent à celles du p-menthène-1. La réduction complète des peroxydes doit donc conduire au mélange : menthols, carvomenthols, p-menthanols-1. A partir des positions allyliques de la double liaison extracyclique, une position tertiaire et une position primaire, les p-menthanols-4 et les p-menthanols-9 peuvent être obtenus.

En résumé, les alcools saturés provenant de la réduction de la fraction peroxydique issue de la peroxydation


1
2
3
4
10
8
9
OOR
OOR
ROO
12
14
13
OH
OH
HO
Menthols
p-menthanols-1
Carvomenthols

t-butylique du limonène peuvent être constitués par un mélange de :

- menthols
- carvomenthols
- p-menthanols-1
- p-menthanols-4
- p-menthanols-9

Il est important de connaître la réactivité relative des positions allyliques des doubles liaisons intracyclique et extracyclique afin de comparer avec les résultats obtenus à partir du vinyl-4 cyclohexène.

La peroxydation t-butylique du limonène est conduite de la manière habituelle. Après élimination de l'alcool t-butylique formé, de l'hydroperoxyde résiduel et de l'excès de carbure, le produit brut est purifié par chromatographie sur alumine.

Il contient un mélange de peroxydes mixtes, 70 %, souillé d'époxy-1,2 p-menthène-8, 4 %, d'une partie cétonique (carvone), 12 %, et d'une partie alcoolique (carvéols), 14 %.

La chromatographie en phase gazeuse des alcools saturés obtenus par réduction catalytique de la fraction peroxydique, est effectuée sur une colonne CX 20M à 135°C. Le chromatogramme présente de nombreux pics qui sont identifiés dans l'ordre des volumes de rétention (fig. 4) :

- cis-p-menthanol-4	traces
- trans-p-menthanol-4 - cis-p-menthanol-1	2-4 %
- trans-p-menthanol-1	9-10 %
- menthols - carvomenthols	88-90 %
- trans-p-menthanol-9	traces

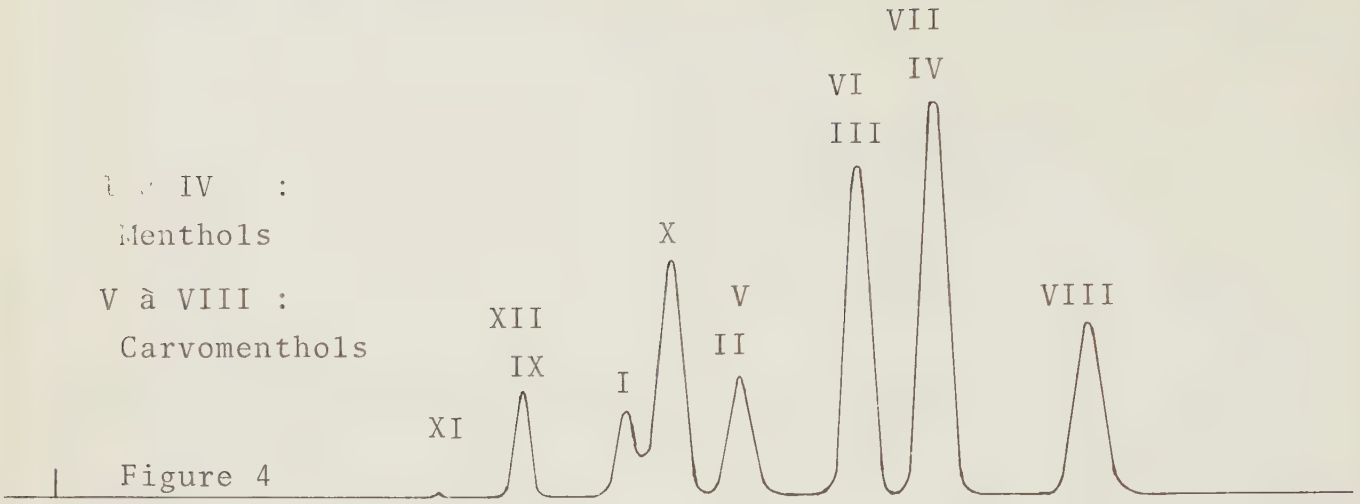


Figure 4

Produit de réduction des peroxydes obtenus à partir du limonène

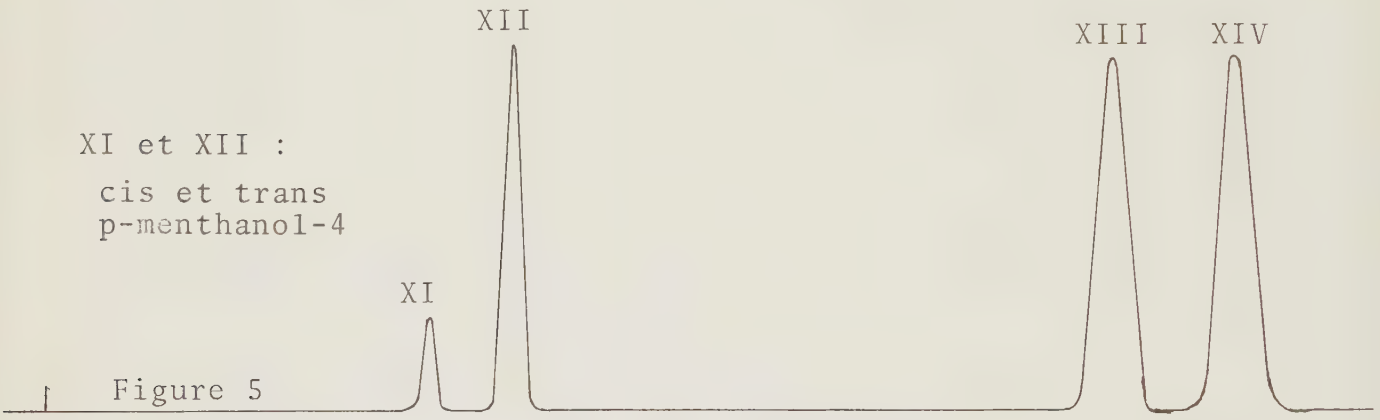


Figure 5

Produit de réduction des peroxydes obtenus à partir du cis-p-menthène-

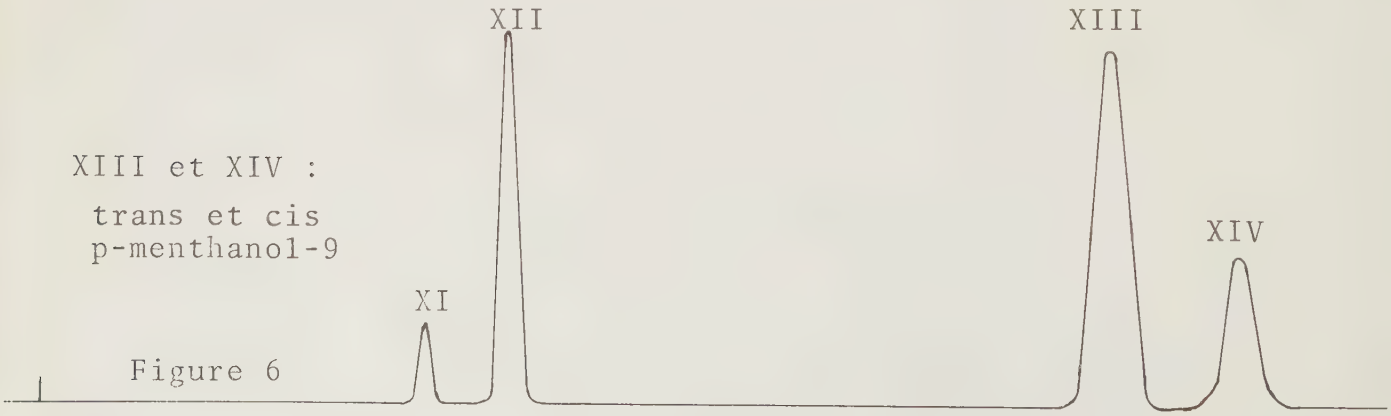


Figure 6

Produit de réduction des peroxydes obtenus à partir du trans-p-menthène-8

La chromatographie sur alumine complète l'étude quantitative et permet d'indiquer que l'on a approximativement :

- menthols 30 %
- carvomenthols 60 %

On constate la très faible proportion des alcools en positions 4 et 9, ce qui confirme la très faible réactivité des positions allyliques de la double liaison extracyclique. Ce résultat, conforme à celui observé dans le cas du vinyl-4 cyclohexène, est difficile à expliquer à priori, puisque l'une des deux positions non réactive est tertiaire.

L'autoxydation du limonène a été très étudiée et l'on peut comparer les résultats donnés par plusieurs auteurs à ceux que nous avons obtenus par peroxydation t-butylique. L'étude la plus récente de l'autoxydation du limonène ([88]) a confirmé que l'attaque en position allylique par rapport à la double liaison extracyclique de l'oléfine était à peu près négligeable ; il en résulte que les produits d'autoxydation, comme ceux de peroxydation du carvomenthène et du limonène ne diffèrent que par la présence de la double liaison extracyclique.

Peroxydation des p-menthènes-8

Devant le manque de réactivité des positions allyliques de la double liaison extracyclique dans une oléfine possédant une autre double liaison, nous nous sommes proposé d'étudier la peroxydation du p-menthène-8.

Cet hydrocarbure a été signalé plusieurs fois dans la littérature ([89-90]), mais lorsque nous avons commencé notre étude, aucune précision n'avait été donnée sur sa stéréochimie. Le p-menthène-8 peut en effet, exister sous deux formes cis et trans.

En 1964, THOMAS et STOLL ([91]) ont publié une préparation des cis et trans-p-menthènes-8 par réduction de WOLFF-KISHNER des dihydrocarvones, elles-mêmes obtenues par action de l'éthérate de trifluorure de bore sur l'époxy-1,2 p-menthène-8 dans le diméthylsulfoxyde. Les menthènes obtenus sont séparés par chromatographie en phase gazeuse. Par hydrogénation, l'un d'entre eux conduit au trans-p-menthane ; l'hydrogénation de l'autre isomère n'est pas signalée. L'interprétation des spectres de résonance magnétique nucléaire a permis de préciser la structure des deux menthènes.

Pour la préparation du mélange des menthènes-8 nous avons utilisé la méthode décrite par VON RUDLOV ([92]) qui consiste à déshydrater le p-menthanol-8, lui-même obtenu par hydrogénation catalytique de l'α-terpinéol. Selon les conditions et les agents utilisés pour la déshydratation, le rendement en menthène-8 est variable. Nous avons choisi comme déshydratant, l'alumine à la température de reflux de l'alcool. Dans ces conditions, le rendement est supérieur à 90 %.

La chromatographie en phase gazeuse du produit de déshydratation indique deux produits principaux souillés de deux impuretés. Ces dernières sont identifiées au p-menthène-3, probablement dû à un phénomène d'isomérisation, et au p-menthène-4(8); ce dernier avait été signalé par RUDLOV. La chromatographie préparative sur CX 20M à 130°C permet d'isoler deux fractions correspondant aux deux pics principaux :

- fraction I $n_D^{20} = 1,4497$
- fraction II $n_D^{20} = 1,4574$

Les spectres infrarouges de ces deux fractions présentent les bandes d'absorption caractéristiques d'une double liaison terminale.

L'identification des fractions I et II est réalisée par hydrogénation et comparaison des produits obtenus avec les cis et trans-p-menthanes. La structure de ces derniers est connue sans ambigüité ([93-94]) ainsi que leurs spectres infrarouges ([95]).

La fraction I hydrogénée, est identifiée (constantes physiques, chromatographie, spectre infrarouge) au trans-p-menthane. Cette fraction correspond donc bien au trans-p-menthène-8.

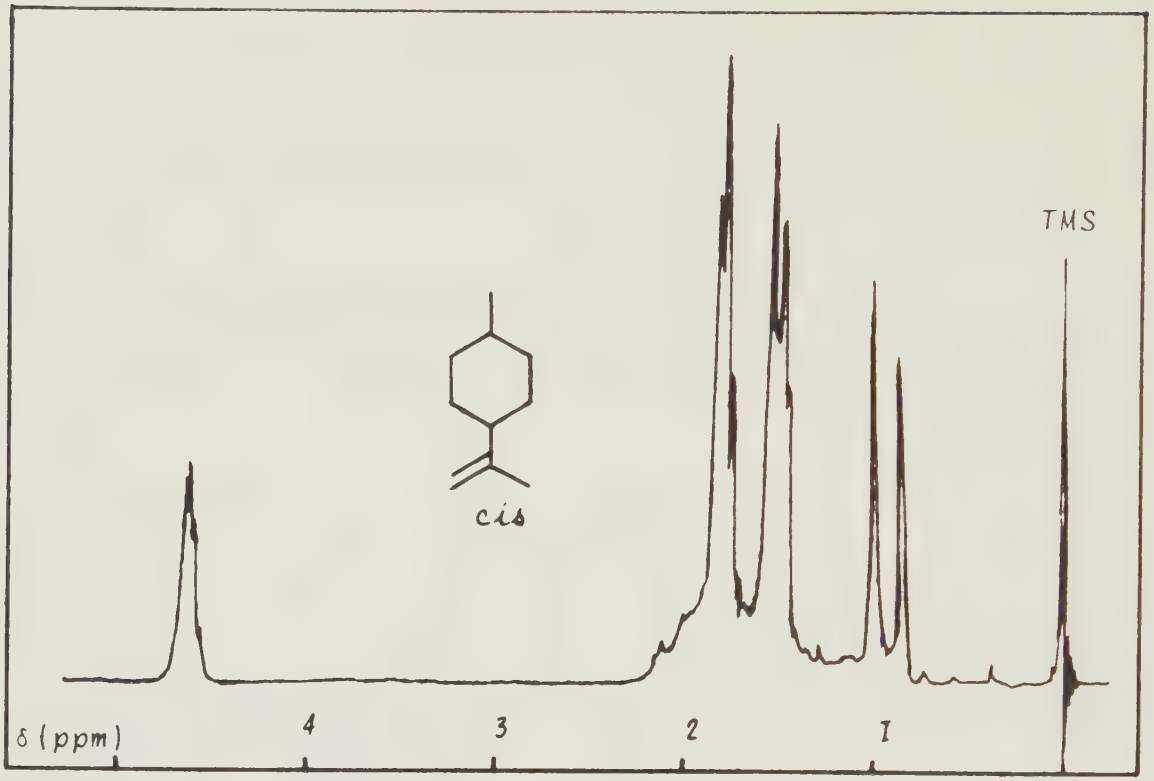
De même la fraction II après hydrogénation sur platine d'Adams est identifiée au cis-p-menthane ; elle correspond donc bien au cis-p-menthène-8. Notons que l'hydrogénation du produit de la fraction II conduit, dans certains cas, selon les catalyseurs utilisés à un mélange de cis et trans-p-menthane ; il en est ainsi avec le nickel de Raney et le charbon palladié. Ce résultat a retardé l'identification du produit. Nous avons montré que ce dernier en solution dans l'alcool et en présence de catalyseur subissait probablement un phénomène de dismutation qui pouvait expliquer la présence des isomères cis et trans dans le produit saturé.

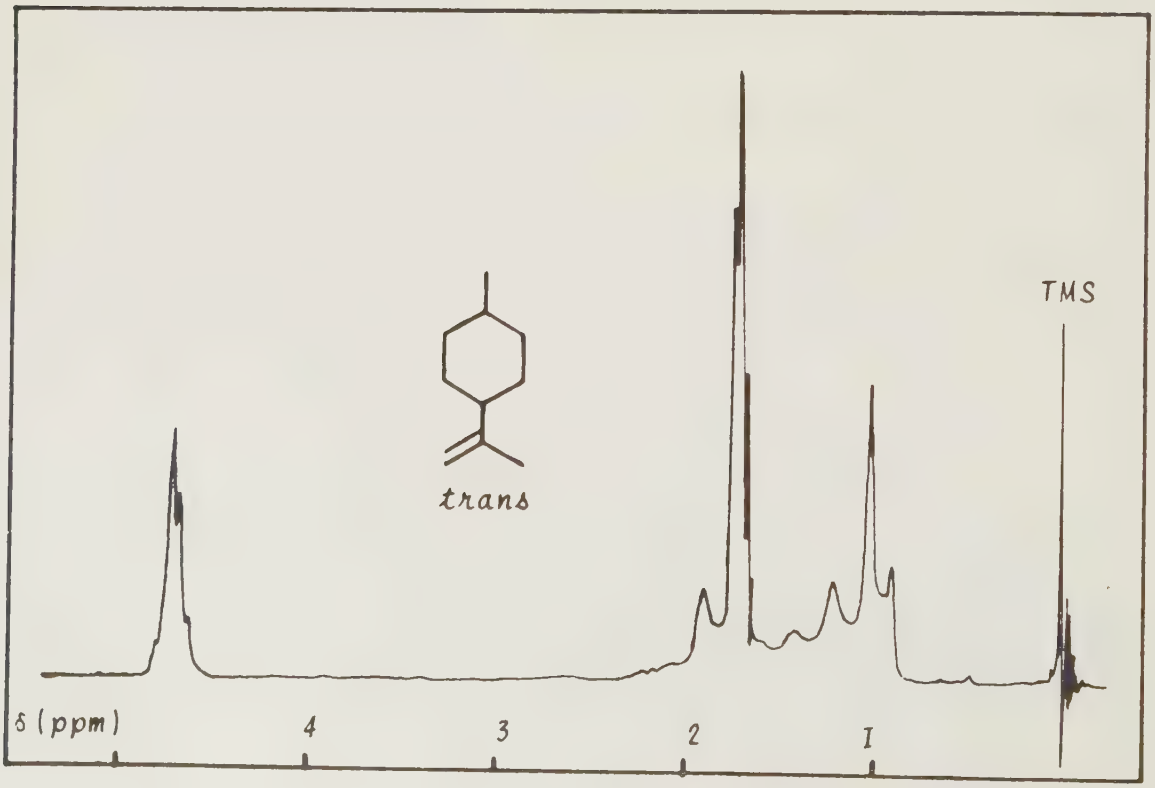
Les spectres de résonance magnétique nucléaire des fractions I et II permettent de confirmer l'identification des cis et trans-p-menthènes-8 (fig. 7).

a) cis-p-menthène-8

La peroxydation t-butylique du cis-p-menthène-8 est conduite de la manière habituelle à partir de 0,5 mole de carbure et 0,125 mole d'hydroperoxyde. Après quelques heures à 75° , l'hydroperoxyde est décomposé à 80 %. Le carbure en excès est récupéré, inchangé, par distillation et le produit brut de la

Fig. 7 : Spectres de RMN des cis et trans p-menthènes-8





réaction est purifié par chromatographie sur alumine, les produits suivants sont isolés :

- peroxydes ...70-73 %
- époxy-8,9 cis-p-menthane ... 7 %
- fraction aldéhydique ... 4 %
- fraction alcoolique { ol-4 ... 5 % ; ol-9 ...10 %

La fraction peroxydique ainsi purifiée est réduite par l'hydrogène en présence de nickel de Raney, et le mélange des alcools ainsi obtenus est étudié par chromatographie sur alumine et en phase gazeuse (fig. 5 p. 130). La comparaison des aires de chacun des pics conduit aux résultats suivants :

- cis-p-menthanol-4 ..... 5 %
- trans-p-menthanol-4 ..... 29 %
- trans-p-menthanol-9 ..... 33 %
- cis-p-menthanol-9 ..... 33 %

b) trans-p-menthène-8

A partir du trans-p-menthène-8, la peroxydation a lieu dans les conditions classiques. Lorsque le mélange est chauffé à 70°C pendant 8 heures, 80 % environ de l'hydroperoxydes sont décomposés. Après distillation des produits légers et de l'hydrocarbure en excès, le produit brut de la réaction est purifié sur alumine, les produits suivants sont successivement isolés :

- peroxydes ... 55 - 60 %
- époxy-8,9 trans-p-menthane ... 15 %
- fraction aldéhydique ... 12 %
- fraction alcoolique ... 18 %

Nous notons que le produit brut de la réaction de peroxydation du trans-p-menthène-8 contient une moins grande proportion de peroxydes que celui qui provient du cis-p-menthène-8 et une plus grande quantité d'époxyde.

La fraction peroxydique purifiée est hydrogénée en présence de nickel de Raney, et les alcools obtenus étudiés en chromatographie en phase gazeuse.

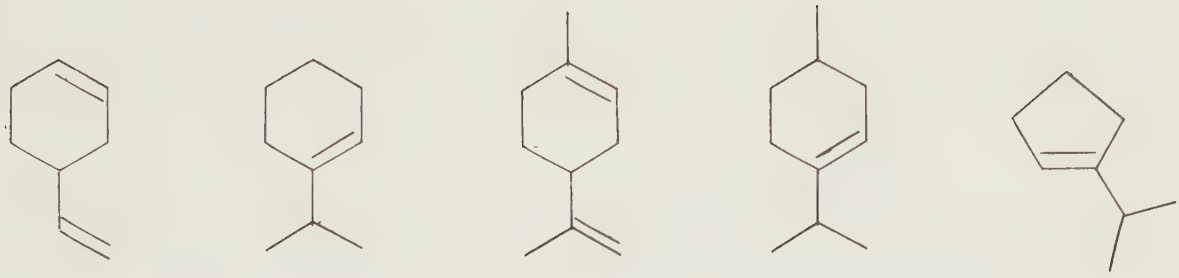
Le chromatogramme présente 4 pics (fig. 6, p. 130) identifiés respectivement aux :

- cis-p-menthanol-4 ... 7 %
- trans-p-menthanol-4 ... 26 %
- trans-p-menthanol-9 ... 50 %
- cis-p-menthanol-9 ... 16 %

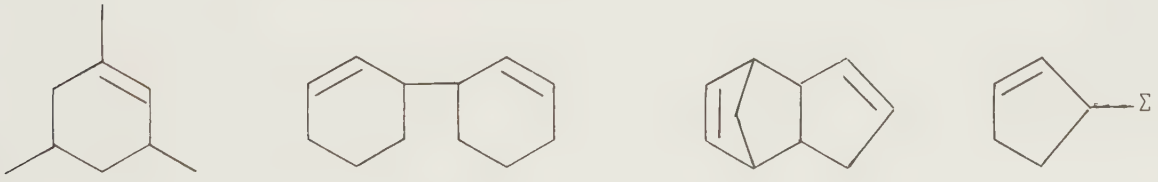
INTERPRETATION

Comparaison de la réactivité du limonène et des menthènes

La peroxydation des cis et trans-p-menthènes-8 n'apporte pas une explication directe à la non réactivité des positions allyliques de la double liaison extracyclique du limonène. Nous avons déjà signalé des résultats comparables dans le cas du vinyl-4 cyclohexène. Cette observation est d'ailleurs assez générale, autant pour l'autoxydation que pour la peroxydation des oléfines cycliques. On constate en effet un manque de réactivité lorsque l'hydrogène allylique et sa double liaison associée ne font pas partie du même cycle ([87]). Si l'on considère les produits suivants , ils présentent



tous des positions allyliques secondaires et tertiaires. On note que l'arrachement de l'hydrogène a lieu de façon prédominante sur le carbone secondaire, c'est à dire que l'on a une inversion des réactivités normales. Au contraire pour les produits ci-dessous, l'attaque de la position tertiaire est prépondérante ; on observe donc une réactivité normale.



Les différences de réactivité observées peuvent provenir des exigences de l'état de transition qui, pour un recouvrement maximum de l'orbitale du radical libre avec l'orbitale de la double liaison, impose que la liaison C-H brisée soit axiale par rapport au plan de la double liaison. Quand celle-ci et son carbone allylique ne sont pas dans le même cycle cette exigence entraîne une perte dans le degré de liberté

de rotation ([58]). De plus, dans cette conformation particulière, favorable au recouvrement des orbitales, les interactions H-H sont à un maximum. Ces deux facteurs peuvent élever l'énergie de l'état de transition pour l'arrachement de l'hydrogène tertiaire.

Au contraire, pour les systèmes dans lesquels la double liaison et le carbone allylique font partie d'un même cycle, l'obtention de la géométrie de l'état de transition n'entraîne pas la moindre perte dans le degré de liberté de rotation, ni une augmentation des interactions atomiques.

Cette interprétation permet d'expliquer le défaut de réactivité des positions allyliques de la double liaison extracyclique par rapport à celles de la double liaison intracyclique du limonène.

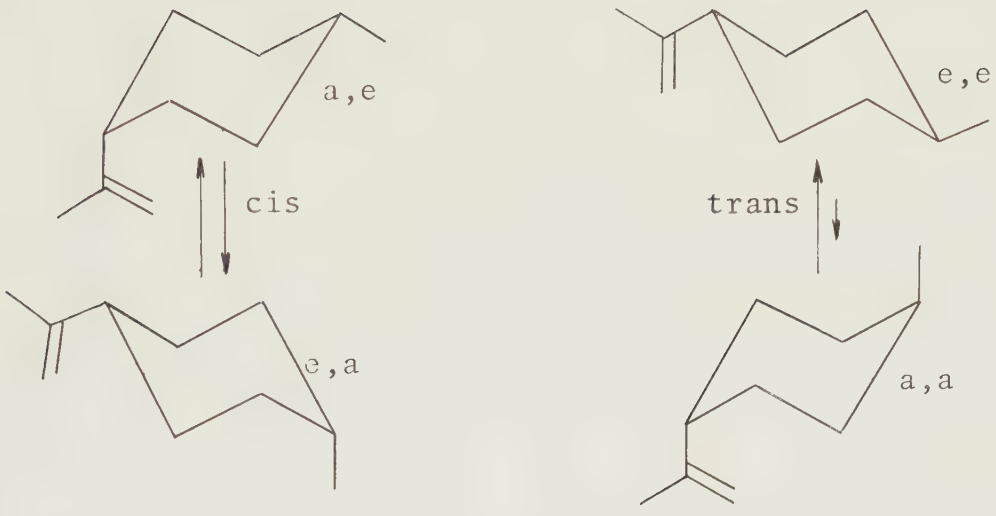
Dans le cas des p-menthènes-8 aucune réaction compétitive ne peut être envisagée puisqu'il n'existe plus qu'une seule double liaison. Nos études cinétiques ne permettent pas de faire des études comparatives ; on constate que la peroxydation a lieu malgré les conditions géométriques et énergétiques citées plus haut.

Comparaison de la réactivité des cis et trans-p-menthènes-8

Si l'on considère le p-menthène-8, deux conformations limites sont possibles pour chaque isomère.

Pour l'isomère trans la conformation e,e paraît la plus favorisée ; l'intervention du conformère a,a sera peu probable, et l'interconversion du cycle sera faible. Par contre, pour l'isomère cis, l'énergie conformationnelle des substituants méthyle et isopropényle étant voisine les conformations a,e et e,a seront presque également représentées ; l'interconversion du cycle sera plus aisée.

La facilité d'arrachement de l'hydrogène en position 4 sera d'autant plus grande que les conditions géométriques de la liaison C-H par rapport à la double liaison seront remplies. Ceci

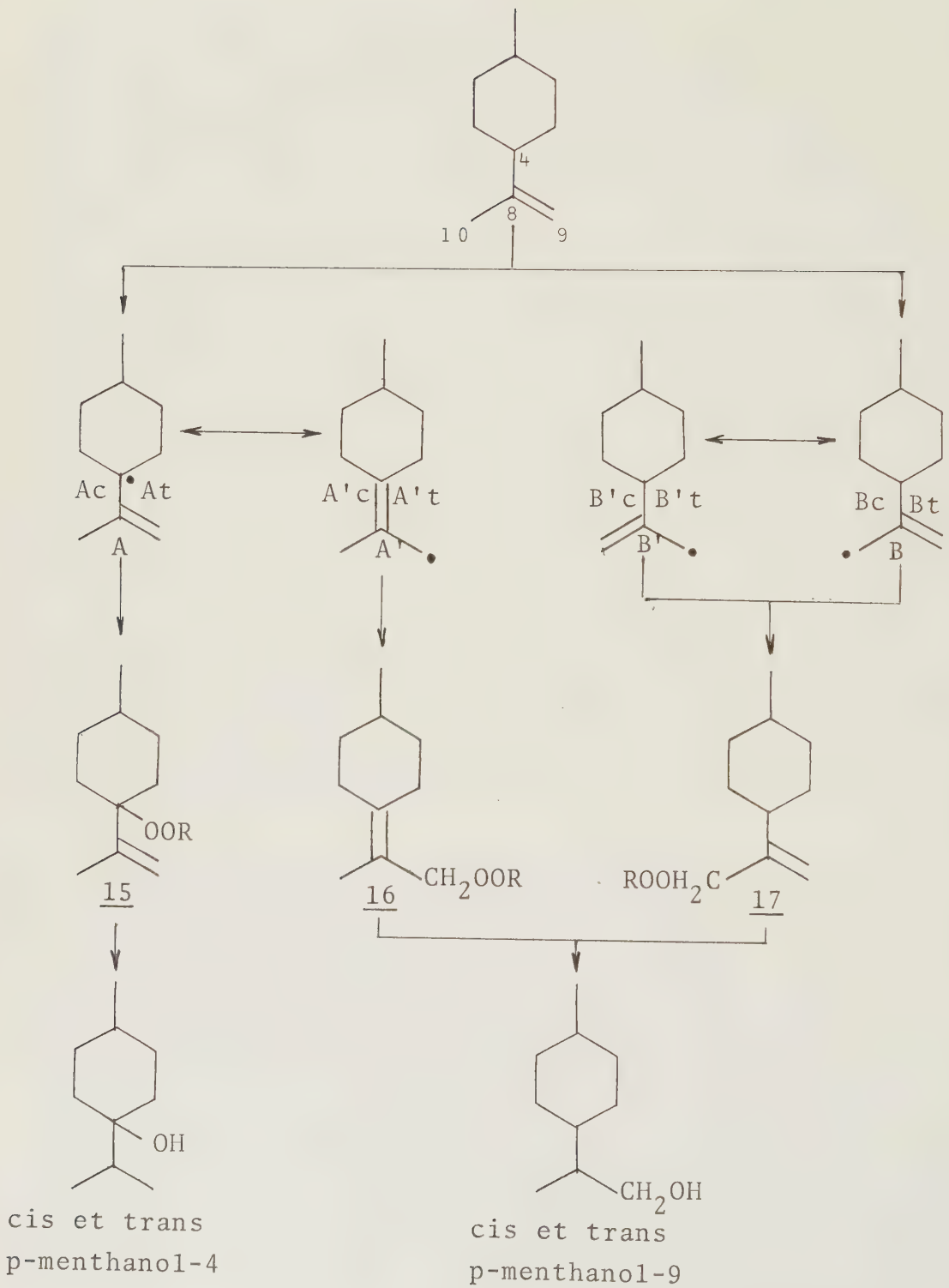


aura lieu d'autant plus facilement que la déformation du cycle sera grande. Par conséquent, la peroxydation de l'isomère trans sera plus difficile.

Cette peroxydation étant défavorisée dans le trans-p-menthène-8, la réaction concurrente d'addition sur la double liaison du radical peroxy s'effectuera plus facilement ce qui se traduit par la formation d'une plus grande quantité d'époxyde.

A partir de chacun des isomères du p-menthène-8 l'arrachement de l'hydrogène peut avoir lieu en position 4 (carbone tertiaire) ou en position 10 (carbone primaire). Dans ces conditions, la phase initiale doit conduire à 2 radicaux Ac et Bc d'origine cis et At et Bt d'origine trans, chacun d'eux pouvant exister sous une forme résonante A'c, B'c d'une part, A't et B't d'autre part.

Les radicaux B et B' sont identiques et conduiront à un peroxyde primaire 17 tandis que A et A' conduiront à deux peroxydes différents, l'un tertiaire 15, l'autre primaire 16. Nous avons déjà noté que le couplage entre le radical t-butyl peroxy et un radical tertiaire était défavorisé. Il est donc normal que le peroxyde 16 soit plus représenté que le peroxyde 15.



cis et trans
p-menthanol-4

cis et trans
p-menthanol-9

La réduction des peroxydes étant réalisée par l'hydrogène en présence de catalyseur, les alcools saturés p-menthanols-4 et p-menthanols-9 sont obtenus. Pour les alcools tertiaires les isomères cis et trans sont présents, la configuration du carbone 4 n'étant pas conservée au niveau du radical libre. L'isomère trans est prépondérant. Les radicaux A', B et B' conduisent par l'intermédiaire des peroxydes aux p-menthanols-9: les radicaux B et B' avec rétention de configuration, tandis que A' entraîne la formation d'un mélange de cis et de trans. Il reste donc une ambiguité en ce qui concerne l'intervention quantitative de chaque type de radicaux intermédiaire.

L'hydrogénation de composés p-menthénique, la double liaison étant en position 3 ou en 4(8) , conduit généralement à un mélange d'isomères cis et trans, le pourcentage de chacun d'eux variant selon les conditions expérimentales et la nature du catalyseur ([96]).

Afin de lever l'indétermination sur le pourcentage d'élimination de l'hydrogène en position 4 et 10, nous avons hydrogéné le p-menthène-4(8) dans les mêmes conditions que les peroxydes. Nous avons ainsi obtenu un mélange des cis et trans p-menthanes. Ce dernier est le plus représenté, 65 %, du fait de sa plus grande stabilité alors que l'isomère cis est présent pour 35 %. Par analogie, nous avons admis que la saturation de la double liaison en 4(8) du peroxyde conduit à la formation des cis et trans-p-menthanols-9 dans un rapport identique au précédent (35/65). On peut, dans ces conditions, déterminer les pourcentages d'attaque sur chacun des sommets 4 et 10 .

A partir du cis-p-menthène, les p-menthanols-4 représentent 34% et les p-menthanols-9 66% (cis : 33%, trans : 33%). Le trans-p-menthanol-9 ne provient que du radical A'c par hydrogénation. D'après les résultats précédents 33% de l'isomère trans correspondent à $\frac{33 \times 35}{65} = 18\%$ de l'isomère cis. Le

radical Bc est donc intervenu pour 15% (33%-18%). Il en résulte que l'arrachement de l'hydrogène pour l'isomère cis a lieu pour environ 85% (34%+33%+18%) en position tertiaire et seulement 15% en position primaire.

cis p-menthène	Ac —— cis et trans ol-4.. 34%		85%	
	A'c — trans-ol-9 ..... 33%			Attaque en 4
	A'c — cis-ol-9	18%		
	Bc, B'c — cis-ol-9	33%	15%	Attaque en 10

A partir du trans-p-menthène, les p-menthanols-4 représentent 33% et les p-menthanols-9 66% (cis : 16%, trans : 50%). Le cis-p-menthanol-9 ne provient que du radical A't. Comme précédemment 16% de l'isomère cis correspondent à $\frac{16 \times 65}{35} = 30\%$ de l'isomère trans. Le radical Bt est intervenu pour 20% (50-30%).

Il en résulte que l'arrachement de l'hydrogène pour l'isomère trans a lieu pour environ 80% (33%+16%+30%) en position tertiaire et 20% en position primaire.

trans p-menthène	Ap —— cis et trans ol-4.. 33%		80%	
	A'p — trans-ol-9..... 16%			Attaque en 4
	A'p — cis-ol-9	30%		
	Bp, B'p — cis-ol-9.....	50%	20%	Attaque en 10

La peroxydation des p-menthènes-8 a lieu sur les positions allyliques de la double liaison extracyclique, malgré une énergie d'activation probablement plus élevée par rapport à celle

du limonène. Quelque soit l'isomère de départ, l'arrachement de l'hydrogène dans l'étape initiale semble avoir lieu sur les deux positions possibles dans un rapport très voisin.

En résumé

La peroxydation t-butylique du limonène conduit à un mélange de peroxydes isomères comprenant les :

- cis et trans t-butyl peroxy-3 p-menthadiène-1,8 12a et 12b
- cis et trans t-butyl peroxy-6 p-menthadiène-1,8 13a et 13b
- cis et trans t-butyl peroxy-1 p-menthadiène-2,8 14a et 14b

Dans le cas des cis et trans p-menthènes-8 on obtient :

- cis et trans t-butyl peroxy-4 p-menthène-8 15a et 15b
- t-butyl peroxy-9 p-menthène-4(8) 16
- cis et trans t-butyl peroxy-10 p-menthène-8 17a et 17b

PARTIE EXPERIMENTALE

I - MATIERES PREMIERES ET PRODUITS DE REFERENCE

p-menthadiène-1,8 (limonène)

Produit commercial soigneusement redistillé

Eb_{25} = 72°C n_D^{20} = 1,4718 d_4^{20} = 0,845

cis et trans-p-menthènes-8

Par déshydratation des menthanols-8 à reflux, sur alumine, un mélange de menthènes est obtenu avec un très bon rendement.

Eb_{26} = 66-67°C n_D^{20} = 1,4548 d_4^{20} = 0,819

Le chromatogramme du produit de déshydratation présente deux pics principaux à côté de deux autres pics de très faible intensité identifiés aux p-menthène-3 et p-menthène-4(8).

La chromatographie préparative sur colonne de 30 % de carbowax 20M à 130°C permet d'isoler deux fractions correspondant aux pics principaux.

L'hydrogénation de la 1ère fraction en présence de nickel de Raney conduit au trans-p-menthane ; celle de la fraction 2 en présence de platine d'Adams au cis-p-menthane. L'identification est effectuée par comparaison des constantes physiques [93-94] , des spectres infrarouges [95] et des temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse.

Il en résulte que les deux fractions isolées correspondent respectivement aux trans et cis-p-menthènes-8

n_D^{20} = 1,4497 d_4^{20} = 0,8168

Littérature ([91])

n_D^{20} = 1,4502 d_4^{20} = 0,8140

cis-p-menthène-8

n_D^{20} = 1,4574 d_4^{20} = 0,8278

Littérature ([91])

n_D^{20} = 1,4594 d_4^{20} = 0,8230

époxy-8,9 cis-p-menthane

époxydation du cis-p-menthène-8 par l'acide p-nitroperbenzoïque

Eb_{23} = 96°C n_D^{20} = 1,4567 d_4^{20} = 0,920

Analyse : $C_{10}H_{18}O$	Calc.%	: C	77,92	H 11,69
	Tr.	:	77,85	11,84

époxy-8,9 trans-p-menthane

époxydation du trans-p-menthène-8 par l'acide p-nitroperbenzoïque

Eb_{23} = 96°C n_D^{20} = 1,4507 d_4^{20} = 0,907

Analyse : $C_{10}H_{18}O$	Calc. %	: C	77,92	H 11,69
	Tr.	:	77,96	11,65

A notre connaissance, ces époxydes ne paraissent pas avoir été décrits dans la littérature.

époxy-1,2 p-menthène-8

époxydation du limonène par l'acide monoperphtalique

n_D^{20} = 1,4668 d_4^{20} = 0,928

carvone

Cette cétone est obtenue par une rectification soigneuse de l'essence de Carvi

Eb_{25} = 116-118°C n_D^{20} = 1,4977 d_4^{20} = 0,959

p-menthane-1,8 ols-6 (cis et trans)

Par réduction de la carvone au moyen de $LiAlH_4$ on obtient un mélange des carvéols, riche en cis (90 % environ).

La préparation des paranitrobenzoates (F = 25°C pour l'isomère cis, F = 78°C pour l'isomère trans) et leur saponification ont permis d'obtenir les carvéols isomères. Leurs spectres infrarouges sont en accord avec ceux publiés par NAVES ([83])et BAIN ([70]).

p-menthanol-9 (cis et trans)

Chaque isomère a été préparé par hydroboration-oxydation des p-menthènes-8 correspondants.

Le p-menthène, 10 g (72,5 mmoles) en solution dans 30 cm^3 de tétrahydrofuranne anhydre à 20°C est parcouru par un courant de diborane dans l'azote sec ; le diborane est formé par addition d'une solution de borohydrure de sodium, 0,82 g (21,6 mmoles) dans 25 cm^3 de diglyme à une solution d'éthérate de trifluorure de bore, 5,5 cm^3 (43,2 mmoles) dans 10 cm^3 de diglyme.

Après addition (1 heure environ) le générateur est chauffé à 70-80°C pendant 1 heure.

On ajoute 5 cm^3 d'eau dans le ballon réactionnel puis l'organoborane est oxydé à 30-50°C par addition de 8,1 cm^3 de soude 3N, puis 8 cm^3 de H_2O_2 à 30 volumes. Après saturation de la phase aqueuse par NaCl, extraction à l'éther et distillation, on obtient, selon le p-menthène-8 de départ :

le cis-p-menthanol-9

$Eb_{0,1}$ = 67-68°C $\qquad$ n_D^{20} = 1,4715

Analyse $C_{10}H_{20}O$: Calc. % : C 76,86 H 12,90
Tr. : 76,63 12,95

Littérature ([96-97]) : Eb_{12} = 114°C $\quad$ n_D^{20} = 1,4663
Eb_{22} = 127°C $\quad$ n_D^{25} = 1,4689

le trans-p-menthanol-9

$Eb_{0,1}$ = 64-65°C $\qquad$ n_D^{20} = 1,4650

Analyse $C_{10}H_{20}O$: Calc.% : C 76,86 H 12,90
Tr. : 76,72 12,94

Littérature : $Eb_{8,5}$ = 104-107°C $\quad$ n_D^{20} = 1,4660
Eb_{13} = 114-115°C $\quad$ n_D^{25} = 1,4630

Les spectres de RMN des cis et trans, p-menthènes-8, époxy-8,9 p-menthanes et p-menthanols-9 ont été enregistrés. Certaines similitudes sont observées pour les isomères cis ; il en est de même pour les isomères trans.

Dans les isomères cis, le méthyle en 7 apparaît sous forme d'un doublet bien résolu, alors que dans les isomères trans une déformation importante des signaux est observée.

II - ACTION DE L'HYDROPEROXYDE DE t-BUTYLE SUR LE LIMONENE

1°) *Préparation des peroxydes*

Un mélange de 68 g de limonène (0,5 mole), 11 g d'hydroperoxyde de t-butyle (0,125 mole) et 0,1 g de chlorure cuivreux est chauffé à 75°C. Après 6 h de réaction l'hydroperoxyde a disparu à 80 %.

2°) *Séparation et purification des peroxydes*

Par distillation sous pression réduite on sépare les fractions suivantes :

$Eb_{25} < 30°C$	6 g	$n_D^{20} = 1,3975$	alcool t-butylique et hydroperoxyde
= 30-72°C	3 g	$n_D^{20} = 1,4575$	
= 72°C	57 g	$n_D^{20} = 1,4718$	limonène
Résidu	12 g	$n_D^{20} = 1,4705$	produit brut de réaction

La chromatographie sur alumine du produit brut permet de séparer les constituants du résidu de distillation, l'identification est réalisée par comparaison des spectres infrarouges avec ceux de référence.

- peroxydes mixtes ..... 70 %
- époxy-1,2 p-menthène-8 ..... 4 %
- fraction cétonique (carvone) ..... 12 %
- fraction alcoolique (carvéols) ..... 14 %

La fraction peroxydique purifiée par chromatographie

sur alumine présente les constantes suivantes :

$n_D^{20} = 1,4674$ $\qquad$ $d_4^{20} = 0,916$

RM_D calc. : 67,86 $\qquad$ obs. : 67,88

Analyse $C_{14}H_{24}O_2$: Calc. % : C 75,00 H 10,36
Tr. 74,41 10,42

III - REDUCTION DES PEROXYDES MIXTES

Selon la technique de réduction utilisée nous pouvons envisager la présence des alcools suivants :

Alcools insaturés
- p-menthadiène-1,8 ols-3
- p-menthadiène-1,8 ols-6
- p-menthadiène-2,8 ols-1
- p-menthadiène-1,8 ols-4
- p-menthadiène-1,4(8) ols-9

Alcools saturés
- menthols
- carvomenthols
- p-menthanols-1
- p-menthanols-4
- p-menthanols-9

1°) Réduction par l'hydrogène naissant

Le mélange de peroxydes est réduit par l'hydrogène naissant obtenu par action du sodium sur l'eau.

La séparation des alcools insaturés est tentée par

chromatographie sur alumine ; on identifie :

les p-menthadiènes-2,8 ols-1, n_D^{20} = 1,4943 ; par comparaison des spectres infrarouges de certaines fractions de chromatographie avec le spectre publié par NAVES ([83]).

les p-menthadiènes-1,8 ols-6 (carvéols), n_D^{20} = 1,4965. La préparation des p-nitrobenzoates et l'étude des spectres infrarouges indiquent un pourcentage important en isomère trans.

Comme nous l'avons déjà remarqué la séparation des alcools insaturés n'est pas satisfaisante, et d'autre part comme certains alcools de référence sont assez difficiles à obtenir purs, les problèmes d'identification sont assez délicats.

2°) *Réduction par l'hydrogène en présence de catalyseur*

La réduction des peroxydes mixtes a lieu en solution dans l'alcool éthylique en présence de nickel de Raney.

La séparation des alcools est réalisée :

a) par chromatographie sur alumine

Cette technique permet de séparer trois familles d'alcools :

- menthols (30 %) : les isomères sont parfois séparés, en particulier l'isomenthol (F=82°)
- carvomenthols (60 %)
- p-menthanol-1 (10 %) riche en trans (F=45°)

Les p-menthanols-4 et p-menthanols-9 ne sont présents qu'à l'état de traces.

b) par chromatographie en phase gazeuse

Le chromatogramme obtenu est caractéristique du mélange menthols-carvomenthols déjà étudié ; les p-menthanols-1 correspondent à deux pics, celui correspondant à l'isomère trans est prépondérant, aucun pic ne révèle la présence des p-menthanols-4 et des p-menthanols-9 en quantité importante.

Lorsque la réduction est arrêtée avant l'absorption totale d'hydrogène, on sépare à côté des alcools précédents une fraction peroxydique saturée possédant les constantes suivantes :

$Eb_{0,5}$ = 63-64°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4479 $\quad d_4^{20}$ = 0,877

IV - ACTION DE L'HYDROPEROXYDE DE t-BUTYLE SUR LE CIS-p-MENTHENE-8

1°) *Préparation des peroxydes*

Un mélange de 60 g (0,5 mole) de cis-p-menthène-8, 11 g d'hydroperoxyde de t-butyle et 0,1 g de chlorure cuivreux est chauffé à 75°C. L'hydroperoxyde disparaît pour 80 % après 6 à 7 h de réaction.

2°) *Séparation et purification des peroxydes*

Par distillation sous pression réduite on sépare les fractions suivantes :

Eb_{25} < 30°C	5,5 g	n_D^{20} = 1,3980	alcool t-butylique et hydroperoxyde
= 30 à 70°C	8 g	n_D^{20} = 1,4560	
= 71°C	55 g	n_D^{20} = 1,4574	cis-p-menthène-8
Résidu	11,5 g	n_D^{20} = 1,4672	produit brut de réaction

Une distillation sous vide de 0,2 mm ne permet pas une purification suffisante des peroxydes mixtes contenus dans le résidu précédent.

La purification est réalisée par chromatographie sur alumine ; on sépare successivement :

- peroxydes mixtes ..... 75 %
- époxy-8-9 cis-p-menthane ..... 7 %
- fraction alcoolique (p-menthanols-4 et p-menthanols-9) .. 15 %

La fraction peroxydique purifiée présente les constantes suivantes :

$Eb_{0,7}$ = 59-60°C n_D^{20} = 1,4603 d_4^{20} = 0,927

RM_D calc. : 66,59 obs. : 67,04

Analyse $C_{14}H_{26}O_2$: Calc. % : C 74,33 H 11,50
Tr. 74,42 11,54

V - ACTION DE L'HYDROPEROXYDE DE t-BUTYLE SUR LE TRANS-p-MENTHENE-8

1°) Préparation des peroxydes

Un mélange de 69 g (0,5 mole) de trans-p-menthène-8, 11 g d'hydroperoxyde de t-butyle et 0,1 g de chlorure cuivreux est chauffé à 75°C après 7 h de réaction, 80 % de l'hydroperoxyde ont disparu.

2°) *Séparation et purification des peroxydes*

Par distillation sous pression réduite on sépare les fractions suivantes :

$Eb_{25} < 30°C$	6 g	$n_D^{20} = 1,3980$	alcool t-butylique et hydroperoxyde
= 30-60°C	1 g	$n_D^{20} = 1,4410$	
= 65°C	60 g	$n_D^{20} = 1,4496$	trans-p-menthène-8
Résidu	12 g	$n_D^{20} = 1,4620$	produit brut

La purification est réalisée par chromatographie sur alumine

- peroxydes mixtes ..... 55-60 %
- époxy-8,9 trans-p-menthane ..... 14-16 %
- fraction alcoolique (p-menthanols-4 et p-menthanols-9) ... 16-20 %

La fraction peroxydique purifiée présente les constantes suivantes :

$Eb_{0,7}$ = 59-60°C $n_D^{20} = 1,4610$ $d_4^{20} = 0,924$

RM_D calc. : 66,59 obs. : 66,50

Analyse $C_{14}H_{26}O_2$: Calc. % : C 74,33 H 11,50
Tr. 74,35 11,34

VI - REDUCTION DES PEROXYDES MIXTES OBTENUS PAR PEROXYDATION DES CIS ET TRANS-p-MENTHENES-8

La réduction des peroxydes mixtes de cis ou trans-p-menthène-8 et de t-butyle a été uniquement réalisée par hydrogénation en présence de nickel de Raney et l'étude du produit de réduction en chromatographie en phase gazeuse permet d'identifier sans ambigüité les isomères cis et trans des p-menthanols-4 et des p-menthanols-9.

Les meilleures conditions de séparation sont obtenues en utilisant une colonne CX 20M à une température de 140°C.

Les résultats quantitatifs des réductions sont rassemblés dans le tableau suivant :

	Alcools de réduction des peroxydes obtenus par peroxydation t-butylique du :			
	Cis-p-menthène-8		Trans-p-menthène-8	
p-menthanol-4 Cis	5 %	34 %	7 %	33 %
p-menthanol-4 Trans	29 %		26 %	
p-menthanol-9 Cis	33 %	66 %	16 %	66 %
p-menthanol-9 Trans	33 %		50 %	

TROISIEME PARTIE

PEROXYDATION ET AUTOXYDATION DES PINANES

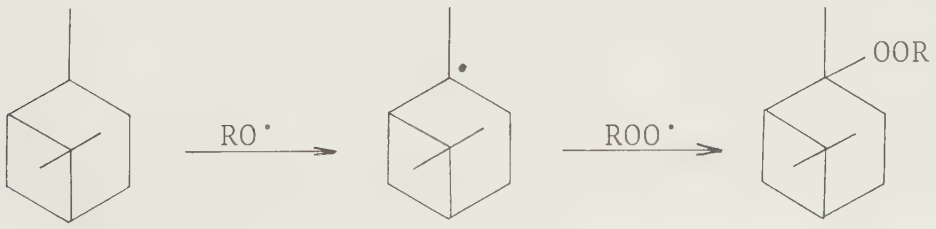
Nous avons montré que l'action de l'hydroperoxyde de t-butyle sur un composé de structure pinénique ou p-menthénique, en présence de chlorure cuivreux, conduisait à la formation de peroxydes. La substitution, par un groupe peroxy, d'un hydrogène porté par l'atome de carbone a lieu en α de la double liaison ([46b])([65b]). KHARASCH et FONO ([31]) ont obtenu des peroxydes à partir de composés aromatiques tel que le cumène, ou fonctionnels tel que la cyclohexanone. La substitution s'effectue soit sur l'atome de carbone tertiaire de la chaîne aliphatique soit en α du groupe fonctionnel.

A notre connaissance, l'obtention de peroxydes à partir d'hydrocarbures saturés par action d'hydroperoxydes en présence de sels métalliques n'a pas été signalée. Nous avons donc envisagé la peroxydation de composés saturés tel que le pinane.

Les résultats obtenus au cours de cette réaction étant très différents de ceux publiés par FISHER ([98]) sur l'autoxydation du pinane, ceci nous a amené à reprendre l'étude de l'autoxydation des cis et trans-pinanes.

I- PEROXYDATION

Par analogie avec l'action des hydroperoxydes sur les hydrocarbures insaturés, on peut penser que le pinane va réagir de façon analogue pour former le t-butyl peroxy-2 pinane ([65b]).



La réaction de peroxydation a été effectuée sur chacun des isomères cis et trans du pinane. Aucune différence notable n'a été observée sur la réactivité de chacun des pinanes, ni sur la composition des alcools issus de la réduction des peroxydes. Dans ces conditions nous nous bornerons à décrire les résultats obtenus sur le pinane provenant de l'hydrogénation catalytique des pinènes.

La peroxydation est réalisée de manière habituelle, en présence d'un excès de carbure (70% environ de l'hydroperoxyde sont décomposés après 7h. à 75°).

Le produit brut de la réaction est purifié par chromatographie sur alumine pour éliminer les traces de cétones et d'alcools qu'il contient.

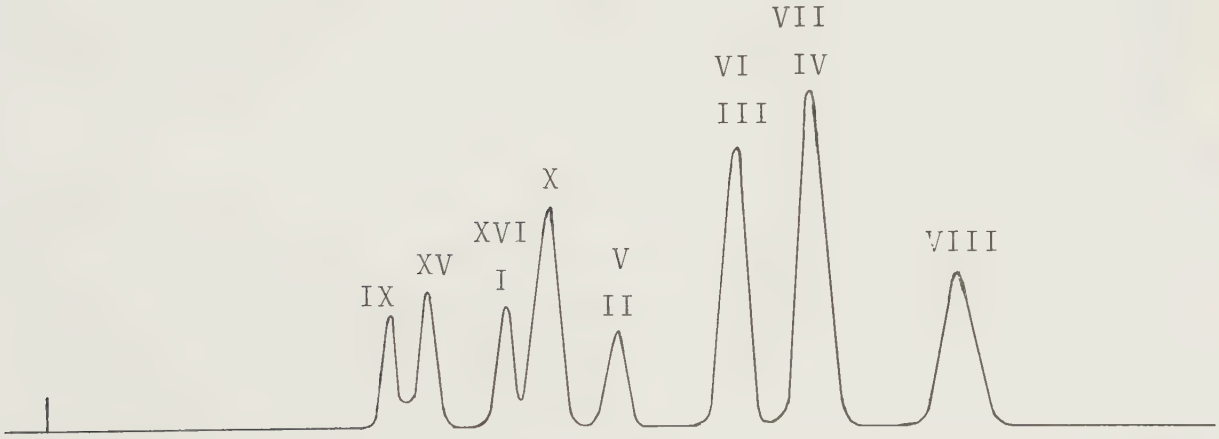
Si le mécanisme indiqué précédemment rend compte de la réaction, la réduction de la fraction peroxydique, indépendamment de la méthode utilisée, doit conduire aux pinanols-2. Or les produits de réduction obtenus ne contiennent pas les alcools attendus. D'autre part, au cours de la réduction des peroxydes par l'hydrogène moléculaire, nous constatons que le volume gazeux absorbé est le double du volume nécessaire à la rupture de la liaison peroxydique. Ces constatations nous permettent de penser que les peroxydes obtenus, de même que les alcools de réduction, ne possèdent pas la structure pinanique.

L'étude de ces alcools, par chromatographie en phase liquide sur alumine permet de séparer les isomères de la famille du menthol ; ils sont identifiés par comparaison des spectres infrarouges et des points de fusion à ceux publiés par NAVES ([84]). On isole ensuite les carvomenthols sans séparer les stéréoisomères. Les spectres infrarouges des fractions suivantes possèdent une bande à 1125 cm^{-1} caractéristique des alcools tertiaires, l'ensemble du spectre étant complètement modifié. Le trans-p-menthanol-1 (F = 45°) est isolé à côté d'une faible quantité de l'isomère cis (n_D^{20} = 1,4600).

Ainsi, par chromatographie sur alumine, les trois mêmes familles d'alcools que nous avons déjà observées dans le cas du p-menthène-1 sont identifiées soit :

Menthols
Carvomenthols
p-menthanols-1

Nous avons effectué d'autre part la chromatographie en phase gazeuse du mélange des alcools provenant de la réduction complète de la fraction peroxydique obtenue à partir du pinane et de l'hydroperoxyde de t-butyle (fig. 8). L'étude de ce chromatogramme nous permet de mettre en évidence, en plus des alcools déjà identifiés par chromatographie sur alumine, le cis-p-menthanol-8 (pic XV) identifié par comparaison du temps de rétention avec celui d'un échantillon de référence. Nous avons déjà montré (fig. 2 p. 102) l'égalité des temps de rétention de II et V, III et VI, IV et VII ; il en est de même pour XVI confondu avec I (XVI : trans-p-menthanol-8).



Produit de réduction des peroxydes obtenus à partir du pinane

Figure 8

Aussi, avons-nous chromatographié dans les mêmes conditions que précédemment, certaines fractions séparées par chromatographie sur alumine et avons pu mettre en évidence la présence des cis et trans-p-menthanols-8 car en l'absence de menthols, l'identification des pics XV et XVI est sans équivoque.

Les études précédentes conduisent aux résultats approximatifs suivants :

Menthols	20 à 25 %	65 à 75 %
Carvomenthols	45 à 50 %	
p-menthanols-1	15 à 20 %	
p-menthanols-8	2 à 5 %	

L'identification de ces alcools nous permet d'établir la nature des peroxydes obtenus :

cis et trans-t-butyl peroxy-3 p-menthène-1	7a et 7b
cis et trans-t-butyl peroxy-6 p-menthène-1	8a et 8b
cis et trans-t-butyl peroxy-1 p-menthène-2	9a et 9b
cis et trans-t-butyl peroxy-8 p-menthène-1	18a et 18b

Notons qu'une hydrogénation ménagée des peroxydes initiaux conduit à un mélange d'alcools saturés et de peroxydes saturés.

INTERPRETATION

L'identification précédente nous permet de conclure à une ouverture du pont cyclobutanique au cours de la réaction de peroxydation. Ce résultat est différent de celui obtenu dans l'autoxydation du cis-pinane. Celui-ci s'autoxyde facilement pour donner l'hydroperoxyde tertiaire correspondant sans modification de structure ([47]). Ceci peut s'expliquer par le fait

que, dans l'autoxydation la fixation de l'oxygène sur le radical libre A étant beaucoup plus rapide que la réaction de couplage avec $(CH_3)_3COO^{\cdot}$, le radical n'a donc pas la possibilité d'évoluer vers une structure carvomenthénique.

La similitude des résultats enregistrés à partir du pinane et du p-menthène-1 pouvait nous laisser supposer que sous l'action, soit du catalyseur,soit des radicaux t-butoxy formés, le pinane s'isomérisait en carvomenthène qui réagissait à son tour sur l'hydroperoxyde.

Afin de mettre en évidence cette éventuelle isomérisation, le pinane a été traité à 70° (température de la réaction entre l'hydrocarbure et l'hydroperoxyde) soit, en présence de catalyseur sans hydroperoxyde, soit en présence d'hydroperoxyde sans catalyseur ou bien , en présence d'azobisisobutyronitrile. Dans tous les cas, la présence de carvomenthène dans le pinane, déterminée par chromatographie en phase gazeuse, n'a pas été supérieure à 3 % . De plus, le pinane récupéré au cours de la réaction avec l'hydroperoxyde et le sel métallique ne contient qu'environ 3 % de carvomenthène.

Ces résultats ne semblent pas être en faveur de la formation transitoire de carvomenthène au cours de la peroxydation du pinane.

L'étape initiale de la réaction ne peut être que l'arrachement de l'atome d'hydrogène tertiaire en position 2 conduisant au radical A. Ce dernier n'est pas stabilisé par fixation d'oxygène comme dans l'autoxydation. Il peut se transformer en une forme dynamique B, évolution possible du fait que la réaction de couplage avec $(CH_3)_3COO^{\cdot}$ est relativement lente. L'ouverture du pont cyclobutanique renforce la densité électronique entre les atomes 1 et 2 en donnant un caractère de double liaison.

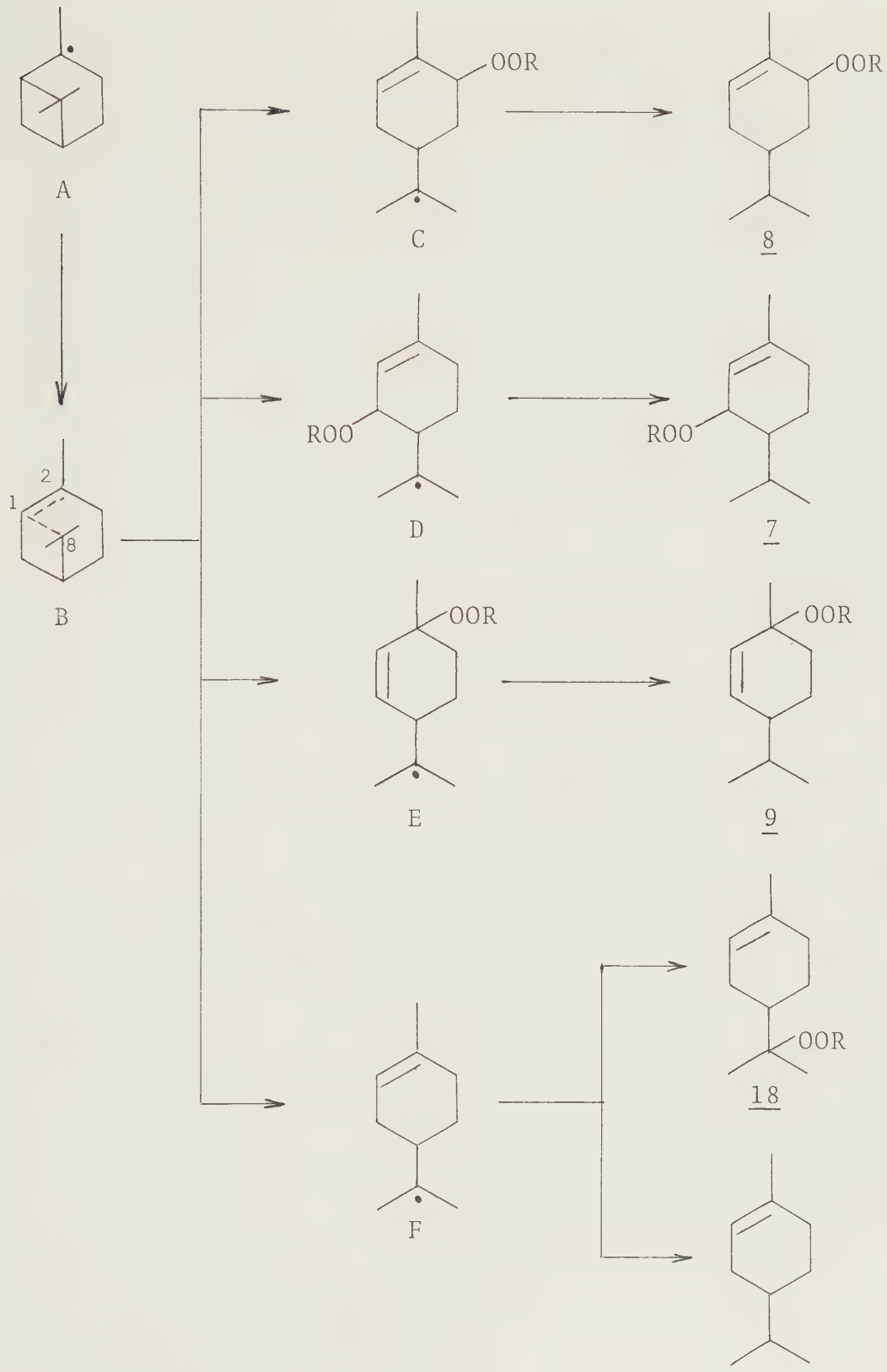
Celui-ci induit l'attaque radicalaire avec fixation de $(CH_3)_3COO^{\cdot}$ sur les carbones 3 et 6, la double liaison s'établissant simultanément. On obtient ainsi deux nouveaux radicaux C et D qui, initiant une nouvelle molécule de pinane, conduisent aux peroxydes 8 et 7. De plus, au cours de l'attaque sur le carbone 6 de B, il peut y avoir fixation du groupe t-butyl peroxy sur le carbone I et obtention du radical E qui conduira au peroxyde 9. D'autre part, l'ouverture du pont peut également avoir lieu sans fixation du groupe $(CH_3)_3COO^{\cdot}$; on a ainsi le radical F qui donnera soit le peroxyde 18, soit le carvomenthène.

CONCLUSION

Nous avons déjà indiqué que la structure des peroxydes obtenus à partir du pinane peut s'expliquer par l'instabilité du radical A qui évolue vers une forme B, contrairement à l'autoxydation, dans laquelle la fixation très rapide de l'oxygène stabilise le radical initial.

La peroxydation de chacun des isomères cis et trans du pinane ne nous a pas permis de mettre en évidence des différences appréciables dans leurs réactivités respectives, contrairement à ce qui sera observé pour l'autoxydation.

La nature et le pourcentage des alcools obtenus par réduction des peroxydes d'origine cis et trans sont pratiquement identiques. Cette constatation est en accord avec le mécanisme proposé. En effet, le passage par l'intermédiaire d'une forme B commune quelque soit le pinane de départ, est responsable de la grande similitude des résultats observés.


A
B
2
1
8
C
OOR
8
D
ROO
7
E
OOR
9
F
18

Nous avons effectué des essais de peroxydation sur des composés saturés comme le cyclohexane et le méthyl-cyclohexane. La décomposition de l'hydroperoxyde de t-butyle dans ces substrats est très lente, le rendement en produit brut est, en général, très faible. Même en opérant à une température aussi basse que possible aucun peroxyde n'est isolé. Le produit de réaction contient un mélange complexe de cétones, alcools et acides, ceux-ci pouvant provenir de la décomposition des peroxydes attendus. Si l'on compare avec les résultats de la peroxydation du pinane, la modification du squelette carboné observée dans ce dernier, au cours de la réaction peut être à l'origine de sa grande réactivité.

II - AUTOXYDATION DES PINANES

Nous venons de voir que la peroxydation du trans-pinane s'effectuait de manière analogue à celle de l'isomère cis et qu'elle s'accompagnait de l'ouverture du cycle en C4. Ceci nous a amené à comparer cette réaction avec la réaction d'autoxydation du pinane.

Cette autoxydation a été étudiée par FISCHER ([98]) qui a établi la structure de l'hydroperoxyde par réduction de l'oxydat ([47]).

La réaction d'autoxydation procède selon un mécanisme en chaîne comprenant les étapes classiques d'initiation, de propagation et de terminaison:

$$RH \longrightarrow R^{\cdot} + H^{\cdot}$$

$$R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow ROO^{\cdot}$$

$$ROO^{\cdot} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\cdot}$$

Le pinane utilisé avait été obtenu par hydrogénation catalytique de l'α-pinène et identifié à l'isomère cis pratiquement pur, car ses constantes étaient en bon accord avec celles données par LIPP ([99]). En réalité, les oxydations successives du pinane ont permis de montrer la présence de l'isomère trans, celui-ci résistant à l'oxydation, s'enrichissait dans le carbure récupéré. Il a été identifié par comparaison de ses constantes avec celles données par SCHMIDT ([100]) pour le trans-pinane obtenu à partir du trans-δ-pinène.

La réduction de l'hydroperoxyde par le sulfite de sodium ou par l'hydrogène en présence d'oxyde de platine, permettait aux auteurs d'isoler le trans-pinanol-2 (F = 79°C).

Le problème de l'autoxydation du pinane semblait donc résolu, et la structure de l'hydroperoxyde déterminée. Cependant, SCHMIDT et FISCHER ([101]) signalent la formation inattendue de cis et trans-pinanols-2 par décomposition thermique, en milieu alcalin, de l'hydroperoxyde de pinane.

Il semble donc que la structure établie pour l'hydroperoxyde ne soit pas totalement satisfaisante.

En effet, nous avons constaté, par chromatographie en phase gazeuse, que le pinane préparé par hydrogénation catalytique des pinènes, contenait, selon les conditions expérimentales, de 5 à 20 % d'isomère trans. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de COCKER ([102]), BAIN ([103]) et BROWN ([104]).

Nous avons cherché à préparer les isomères cis et trans du pinane avec un degré de pureté élevé. L'isomère trans peut être obtenu par réduction non catalytique du β-pinène comme il a été montré par LALANDE et DUCASSE ([105]) ; sa pureté est de 94 % en isomère trans. L'hydroboration de l'α ou du β-pinène suivie d'une protonolyse est un moyen commode de préparation des cis et trans-pinanes avec un degré de pureté de 96 à 98 % ([56]).

Sans initiateur, le cis-pinane s'oxyde beaucoup plus rapidement que l'isomère trans, ce dernier n'absorbant que très peu d'oxygène, ce qui confirme les observations déjà faites ([47 - 98]). Les volumes d'oxygène absorbé à 100°C dans des conditions identiques pour les isomères cis et trans sont approximativement dans un rapport de 100/1.

En présence d'un initiateur, l'azobisisobutyronitrile, le rapport des volumes d'oxygène devient alors égal à 8 à 90°C et à 4 à 100°C (fig. 9).

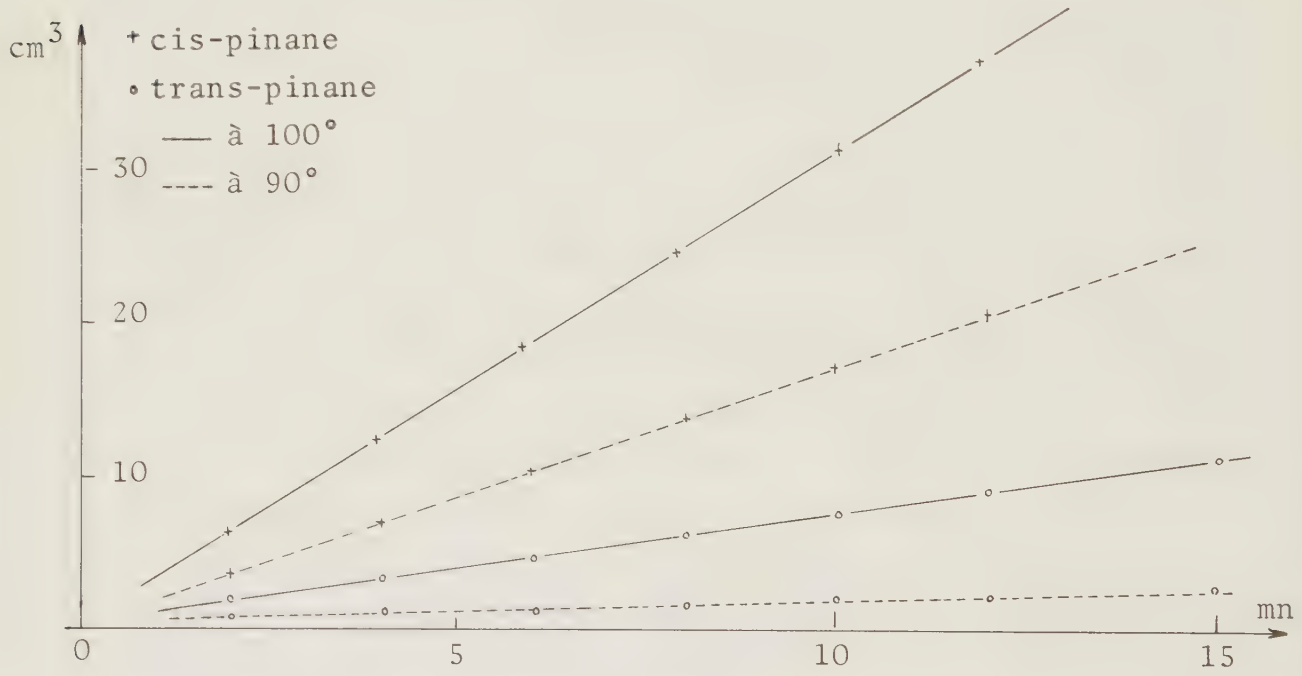


Figure 9

Afin de préciser la nature des hydroperoxydes formés, les oxydats obtenus sont réduits soit au moyen de $LiAlH_4$, soit au moyen de Na_2SO_3, puis concentrés par distillation sous vide et analysés par chromatographie en phase gazeuse. La chromatographie en phase liquide sur alumine permet d'isoler les principaux produits de réaction.

Puisque l'aluminohydrure de lithium ([106])([107]) et le sulfite de sodium ([108])([109]) sont connus pour réduire stéréospécifiquement les hydroperoxydes en alcools correspondants, la composition en alcools des oxydats réduits reflète la composition en hydroperoxydes des oxydats. Ce procédé évite les difficultés d'isoler et d'analyser directement les hydroperoxydes relativement instables. Cependant, la composition initiale en hydroperoxydes n'est exactement représentée par la composition observée en alcools des oxydats réduits que si aucun hydroperoxyde n'est détruit. Mais puisque les hydroperoxydes tertiaires se décomposent pour donner principalement les alcools correspondants et les hydroperoxydes secondaires, les alcools et cétones correspondants, les positions d'attaque de l'oxygène sur la molécule, c'est-à-dire les positions où l'arrachement de l'hydrogène est possible, sont identifiables et correspondent très étroitement à la composition en alcools et cétones des oxydats réduits.

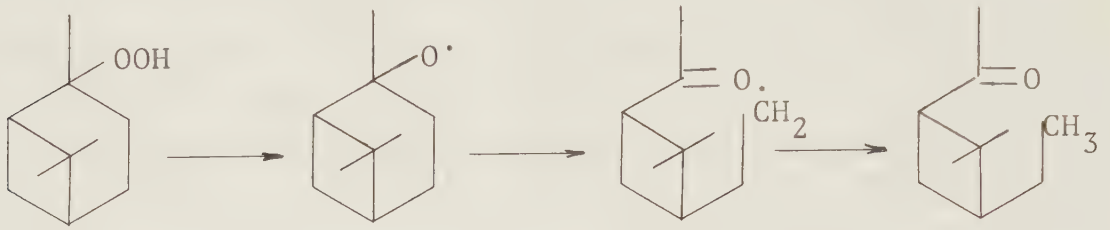
A - *CIS-PINANE*

Dans le cas du cis-pinane, le dosage iodométrique indique que l'oxygène absorbé se trouve à l'état d'oxygène peroxydique. L'oxydat est réduit au moyen de Na_2SO_3 en solution hydrométhanolique. Le produit ainsi obtenu est étudié en chromatographie en phase gazeuse sur une colonne VD. Le chromatogramme présente trois pics identifiés aux cis et trans-pinanols-2 provenant d'une attaque sur l'atome de carbone 2, le troisième pic correspondant à l'isopinocamphéol provenant d'une attaque sur le carbone 3.

La composition de l'oxydat réduit du cis-pinane est la suivante :

Cis-pinanol-2 .... 20 %
Trans-pinanol-2 .... 75 %
Isopinocamphéol .... 5 %

La présence d'un pic très peu intense identifié à 1'acétyl-1 diméthyl-2,2 éthyl-3 cyclobutane correspond à la décomposition thermique de 1'hydroperoxy-2 pinane ([110]).



Le taux de décomposition étant négligeable, la composition en alcools de 1'oxydat réduit du cis-pinane correspond très étroitement à la composition en hydroperoxyde de 1'oxydat. Il en résulte que 1'oxydat renferme les produits suivants :

Cis-hydroperoxy-2 pinane .... 20 %
Trans hydroperoxy-2 pinane .. 75 %
Isohydroperoxy-3 pinane .... 5 %

Il en résulte que, lors de la phase d'initiation 1'arrachement de 1'atome d'hydrogène a lieu de façon quasi univoque sur 1'atome de carbone 2 . D'autre part les cis et trans-pinanols-2 sont présents dans un rapport de 20/80 environ, ce qui indique une non rétention de configuration du radical libre ([114]).

B - *TRANS-PINANE*

Dans le cas du trans-pinane, le dosage iodométrique indique que seulement 70 % de 1'oxygène absorbé se trouve

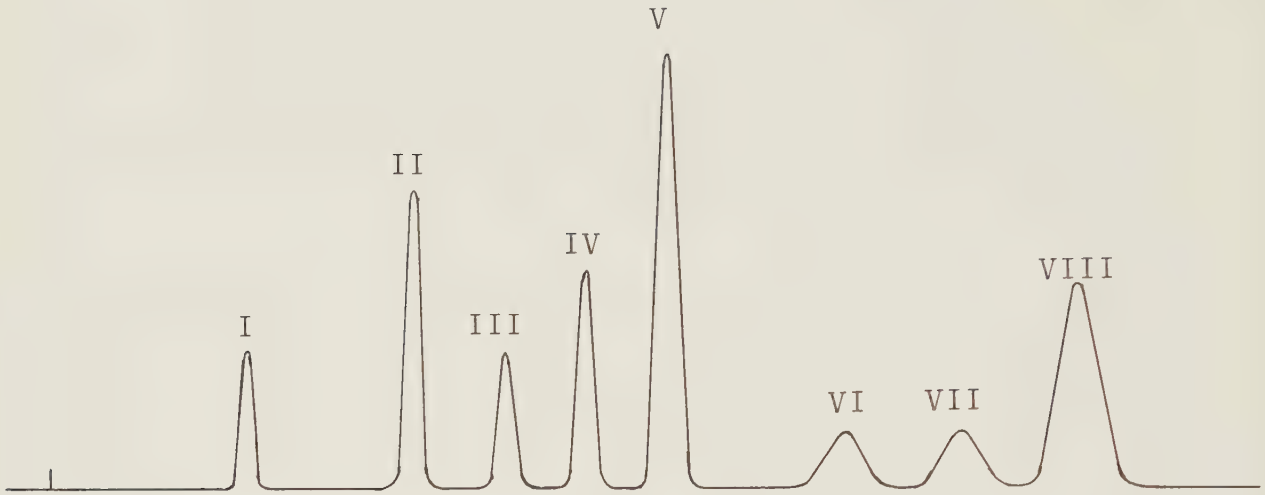
à l'état peroxydique dans l'oxydat. La réduction est réalisée au moyen de Na_2SO_3 en milieu hydrométhanolique. L'étude du produit de réduction est effectuée en chromatographie en phase gazeuse dans les mêmes conditions que précédemment. Le chromatogramme obtenu est plus complexe, (fig. 10), il présente huit pics principaux que nous identifions respectivement :

I	- Acétyl-1 diméthyl-2,2 éthyl-3 cyclobutane ..	4%
II	- Pinocamphone	13%
III	- Cis-pinanol-2	8%
IV	- Trans-verbanone	13%
V	- Trans-pinanol-2	28%
VI	- Néopinocamphéol	7%
VII	- Pinocamphéol	6%
VIII	- Trans-verbanol (α)?	21%

Lorsque l'oxydat du trans pinane est réduit au moyen de $LiAlH_4$, le chromatogramme du produit est moins complexe (fig. 11). On observe 6 pics principaux :

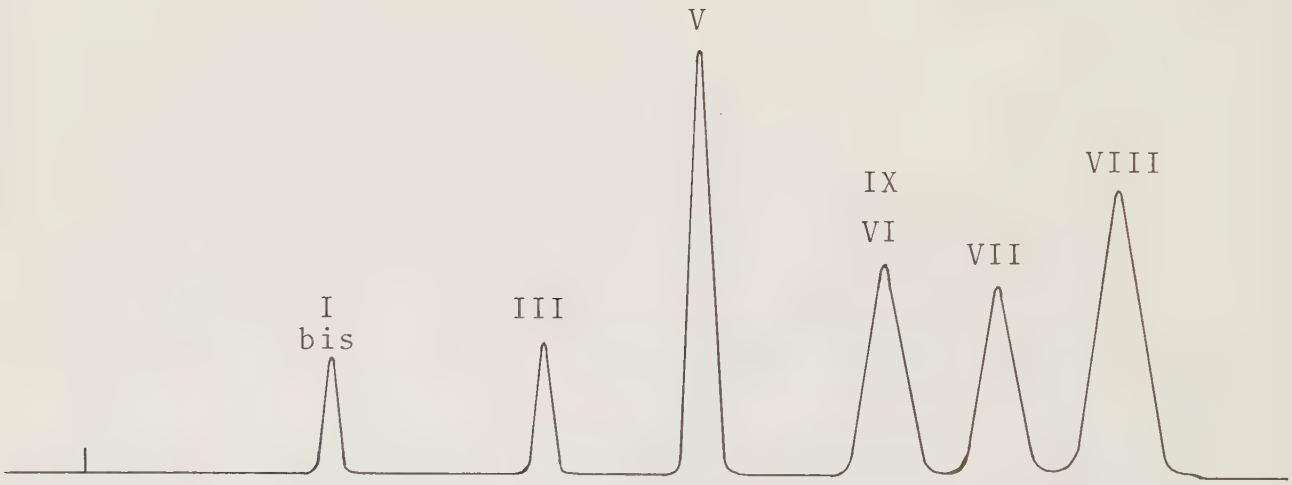
I bis	- provenant de la réduction de I	4%
III	- cis-pinanol-2	8%
V	- trans-pinanol-2	28%
VI+IX	- Néopinocamphéol + trans verbanol (β)?	20%
VII	- Pinocamphéol	16%
VIII	- trans-verbanol (α) ?	24%

L'identification des pics est réalisée par comparaison des temps de rétention avec ceux des produits de référence. Cependant, pour les alcools de la famille des verbanols, seuls les isomères cis sont connus, les isomères trans ne paraissent pas avoir été décrits sans ambiguité ([111]). Or, à partir du



Chromatogramme de l'oxydat réduit du trans-pinane par Na_2SO_3

Figure 10



Chromatogramme de l'oxydat réduit du trans-pinane par $LiAlH_4$

Figure 11

trans pinane nous ne pouvons obtenir que les alcools trans lorsque le groupe hydroxyle est fixé sur les carbones 3 et 4. Il en résulte des difficultés d'identification du pic VIII. Le spectre de masse du produit correspondant au pic VIII isolé par chromatographie sur alumine, est identique à ceux des cis-verbanols. Il s'agit vraisemblablement d'un trans-verbanol (α).

Si l'on compare les deux chromatogrammes (réduction par $LiAlH_4$ et par Na_2SO_3) on constate que dans celui correspondant à la réduction par $LiAlH_4$ les pics II et IV ont disparu. La réduction de la pinocamphone dans les mêmes conditions conduit à un mélange de 80% de pinocamphéol et 20% de néopinocamphéol. Il en résulte que l'augmentation de la surface du pic VII (6 à 16%) est normale. Par contre, il n'en est pas de même pour celle du pic VI (de 7 à 20%), une augmentation d'environ 3% étant attendue ; on peut donc penser que cette augmentation provient de la superposition au pic VI d'un autre pic IX.

La disparition du pic IV dans le second chromatogramme nous indique qu'il s'agit d'un produit cétonique que nous supposons être la trans-verbanone. Cette cétone ne paraît pas avoir été préparé avec certitude. BLUMAN ([65]) pensait avoir obtenu les cis et trans verbanones par hydrogénation catalytique de la verbénone. Cependant, toutes les réductions de la verbénone que nous avons effectuées ne nous ont conduit qu'à la cis-verbanone.

La présence de trans verbanone permet d'expliquer l'augmentation des pics VI et VIII. En effet, sa réduction par $LiAlH_4$ conduirait principalement au trans-verbanol (β) pic IX, qui aurait même temps de rétention que le néopinocamphéol (pic VI), ainsi qu'à l'autre trans verbanol (α) (pic VIII).

Il résulte de l'étude des oxydats réduits du trans-pinane par chromatographie en phase gazeuse que la fixation d'oxygène s'effectue pour 35 à 40% sur le carbone 2, 25% environ sur le carbone 3 et vraisemblablement 30% sur le carbone 4 ([114]).

D'après la proportion des différents alcools, on en déduit la composition de l'oxydat en hydroperoxydes :

Cis-hydroperoxy-2 pinane	8 %
Trans-hydroperoxy-2 pinane	28 %
Hydroperoxy-3 pinane	6 %
Néohydroperoxy-3 pinane	7 %
Hydroperoxy-4 pinane	21 %

Les cétones en position 3 et 4 proviennent d'une décomposition des hydroperoxydes secondaires.

INTERPRETATION DES RESULTATS

Dans la réaction d'autoxydation il est admis que la labilité d'un atome d'hydrogène tertiaire est plus grande que celle d'un hydrogène secondaire. D'après les résultats comparatifs de l'autoxydation des cis et trans-pinanes, il semble qu'un effet stérique important intervienne.

En effet, pour le trans-pinane, on constate que la vitesse d'absorption de l'oxygène est, dans tous les cas, inférieure à celle observée pour l'isomère cis. On peut expliquer ce résultat en considérant que dans la molécule la liaison C-H sur le carbone 2 est protégée par le groupe gem-diméthyle, son homolyse sera donc plus difficile. Il en résulte que l'oxydation sur les carbones 3 et 4 prend une importance plus grande et complique ainsi les résultats en rendant la réaction moins sélective que dans le cas de

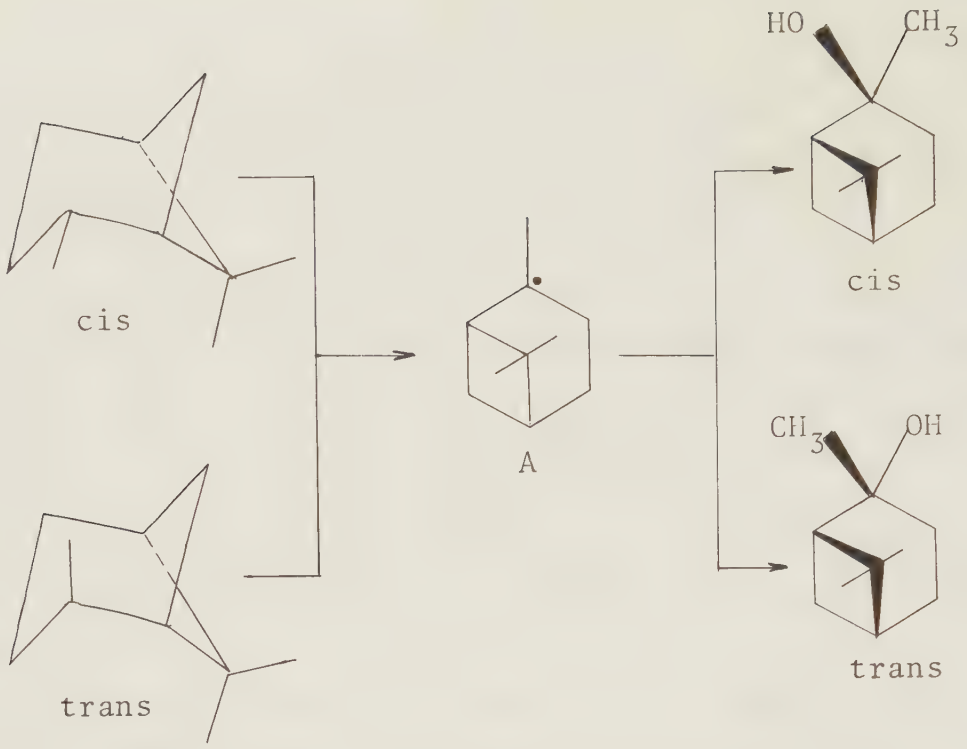
l'isomère cis.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux de l'autoxydation des décalines ([112]). Il a été observé que l'isomère cis s'oxydait plus rapidement que l'isomère trans, et que dans chacun des cas un mélange des composés cis et trans étaient isolés. De même que dans le cas des pinanes, une plus grande stéréospécificité est observée pour l'isomère qui s'oxyde le plus aisément. C'est ainsi que l'arrachement de l'hydrogène a lieu pour 70% sur le carbone 9 et 30% pour les positions 1 et 2 dans le cas de la cis décaline ; pour l'isomère trans ces pourcentages sont respectivement de 40% pour le sommet 9 et 60% pour les sommets 1 et 2.

Par ailleurs, on constate que les proportions des cis et trans pinanols-2 sont dans un rapport voisin de 20/80, quel que soit le pinane de départ. Cette constatation nous permet de penser que la configuration de l'atome de carbone 2 dans le radical pinanyle est plane ou très faiblement pyramidale.

L'hybridation des orbitales devrait être du type Sp^2, l'orbitale p restante contenant l'électron célibataire. Il en résulte qu'au cours de la phase d'initiation chacun des isomères du pinane conduirait à un radical de conformation très voisine, A .

La fixation d'une molécule d'oxygène sur un radical libre étant en général très rapide, il en résulte que le radical pinanyle intermédiaire est immédiatement transformé en un radical pinanyl peroxy. Cependant, cette fixation d'oxygène peut être influencée par un effet stérique. Dans le cas du radical pinanyl-2 les groupes méthyles du pont cyclobutanique peuvent gêner l'entrée de l'oxygène ; celle-ci aurait donc lieu par le côté opposé et conduirait préférentiellement à l'isomère trans.

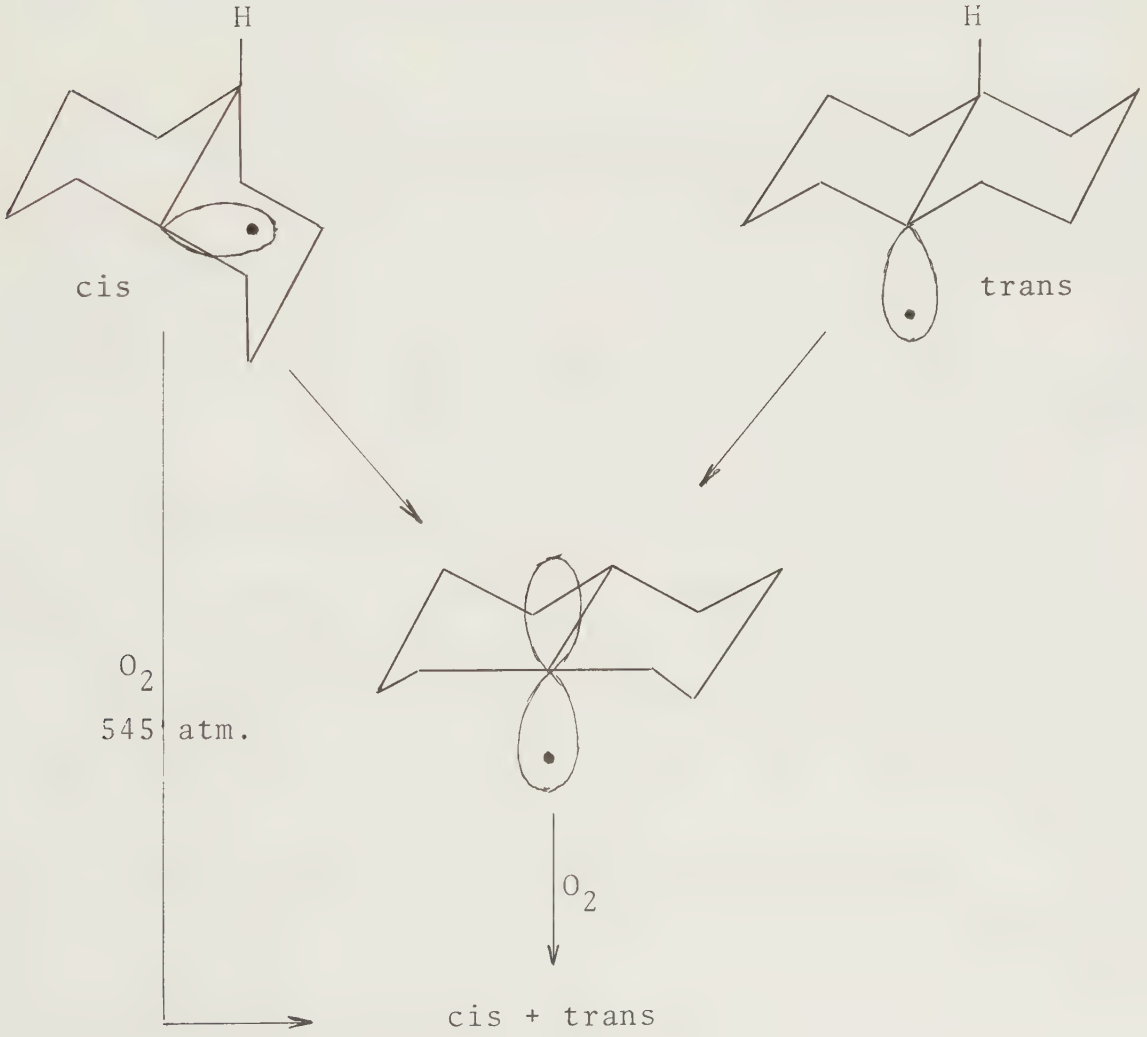


Pour obtenir une information concernant la stéréochimie des radicaux, une grande réactivité est requise afin qu'ils puissent réagir avant leur conversion à l'état plan ou leur inversion en radical non plan isomère. BARTLETT ([113]) a étudié la réaction de fixation de l'oxygène sur chacun des radicaux décalyl-9 isomères issus de la décomposition des peresters correspondants.

Le rapport des décalols-9 cis et trans est d'environ 15/85 et est indépendant de la structure du radical initial lorsque l'oxydation a lieu à pression atmosphérique. On peut constater que le passage du radical trans à une structure plane pour le carbone 9 se produit avec seulement un léger fléchissement dans la molécule tandis que le radical cis requiert une inversion de l'un de ses cycles. Ce dernier processus peut être relativement plus lent que la fixation de l'oxygène à haute concentration. C'est ainsi que l'oxydation étant réalisée sous 545 atm. une inversion du

rapport cis/trans est observée à partir du radical cis (cis/trans = 70/30) tandis qu'il n'y a aucune modification dans le cas du radical trans.

Il en résulte que la fixation de l'oxygène devient plus rapide que la transformation du radical cis en un radical plan et l'on constate une augmentation du cis décalol-9 en fonction d'une augmentation de pression.



Dans le cas de l'autoxydation des pinanes, la valeur commune du rapport cis/trans des pinanols-2 nous fait supposer le passage par un radical libre plan. L'oxydation des pinanes sous 400 atm. d'oxygène n'a entraîné aucune modification de la valeur du rapport cis/trans des alcools de réduction.

Ceci peut s'expliquer comme dans le cas de la trans-décaline par le fait que le passage par une conformation plane du carbone 2 n'entraîne aucune modification importante dans la géométrie de la molécule. Cette modification est d'ailleurs comparable quelque soit l'isomère cis ou trans.

III - MATIERES PREMIERES ET PRODUITS DE REFERENCE

Pinanes

L'α ou le β-pinène, en solution dans l'acide acétique, est hydrogéné en présence d'oxyde de platine. Le pinane obtenu présente les constantes suivantes :

$Eb_{18} = 58°C \quad n_D^{20} = 1,4621 \quad d_4^{20} = 0,855 \quad (\alpha)_D = -23,7°$

La chromatographie en phase gazeuse sur une colonne CX 20M ou SQ indique la présence des deux isomères dans un rapport cis/trans = 80/20 .

Cis-pinane

La préparation des pinanes isomères peut être réalisée selon la méthode de BROWN ([56]) par l'intermédiaire des organoboranes.

A une solution de 13,6 (0,1 mole) de β-pinène dans 25 cm^3 de diglyme préalablement distillé sur $LiAlH_4$, 30 cm^3

d'une solution molaire de $NaBH_4$ dans le diglyme sont ajoutés. L'hydroboration est réalisée par addition d'une solution de 5,7 g (0,04 mole) d'éthérate de trifluorure de bore, fraîchement distillé, dans 10 cm^3 de diglyme. Pendant l'addition la température du mélange réactionnnel est maintenue entre 0 et 5°C.

La protonolyse est réalisée en ajoutant 11 cm^3 d'acide propionique, puis le reflux est maintenu 2 heures et après refroidissement 20 cm^3 de soude 3N sont ajoutés. La réaction doit être effectuée en atmosphère inerte.

Un lavage à l'eau froide permet d'éliminer le diglyme. On obtient 12 g de produit brut.

Après distillation le cis-pinane (98 % de pureté en chromatographie en phase gazeuse) présente les constantes suivantes :

$n_D^{20} = 1,4623$ $\quad d_4^{20} = 0,859$ $\quad (\alpha)_D = -19,3°C$

Trans-pinane

Selon les conditions expérimentales identiques, 13,6 g (0,1 mole) de β-pinène sont convertis en organoborane. Un chauffage à 125°C pendant 2 heures permet une isomérisation. La protonolyse conduit au trans-pinane (98 % de pureté en chromatographie en phase gazeuse). Ses constantes sont :

$n_D^{20} = 1,4607$ $\quad d_4^{20} = 0,855$ $\quad (\alpha)_D = -12,4°$

Acétyl-1 diméthyl-2,2 éthyl-3 cyclobutane

Cette cétone est préparée par décomposition thermique de l'hydroperoxyde de pinane en présence de pinane à 140°C ([101]). La purification par l'intermédiaire de sa semicarbazone (F = 193°C) permet d'obtenir un produit dont les constantes sont :

$Eb_{18} = 83°$ $\qquad$ $n_D^{20} = 1,4420$

Cis-verbanone

L'hydrogénation de la verbénone sur charbon palladié ou platine d'Adams conduit à un seul composé. Sa réduction ultérieure par $LiAlH_4$ donne un mélange de néoisoverbanol et d'isoverbanol. Contrairement aux conclusions de BLUMANN ([65]) nous obtenons dans les deux cas la cis-verbanone.

$n_D^{20} = 1,4750$

p-menthanols-8

Obtenus par hydrogénation sous pression, en présence de nickel de Raney, du p-menthène-1 ol-8 (α-terpinéol).

$Eb_{0,3} = 70\text{-}71°C$ $\qquad$ $n_D^{20} = 1,4642$

IV - PARTIE EXPERIMENTALE

A) *PEROXYDATION DU PINANE*

1°) Préparation et purification des peroxydes

La réaction est effectuée sur 69 g (0,5 mole) de pinane en mélange avec 11 g (0,125 mole) d'hydroperoxyde de t-butyle en présence de 0,150 g de chlorure cuivreux. Après 8 heures à 70° l'hydroperoxyde a disparu à 70 % environ.

La distillation permet la séparation des produits légers : alcool t-butylique formé, hydroperoxyde résiduel et pinane en excès. Le résidu 18 g (n_D^{20} = 1,4640) constitue le produit brut. Son spectre infrarouge présente de faibles bandes indiquant la présence d'impuretés alcooliques et cétoniques.

La purification du produit peroxydique par distillation n'est pas satisfaisante. Les impuretés sont, en effet, présentes dans les différentes fractions isolées.

La chromatographie sur alumine permet cette purification, le mélange des peroxydes obtenu présente les constantes suivantes :

$Eb_{0,3}$ = 57-58°C $\quad n_D^{20}$ = 1,4573 $\quad d_4^{20}$ = 0,902

RM_D calc. : pour une structure pinanique 67,08
pour une structure p-menthénique 68,32

RM_D obs. : 68,24

Analyse $C_{14}H_{26}O_2$: Calc. % : C 74,33 H 11,50
Tr. : 73,13 11,42

2°) *Réduction des peroxydes mixtes*

Nous avons déjà indiqué, qu'au cours de la peroxydation la structure pinanique n'était pas conservée. C'est l'identification des alcools de réduction qui permet d'apporter cette conclusion.

En effet, si la structure pinanique était conservée il faudrait envisager la présence des cis et trans-pinanols-2.

En réalité, les alcools saturés ou insaturés obtenus, selon le mode de réduction utilisé, ont une structure p-menthénique.

a) Réduction par hydrogène naissant

Cette méthode conduit à un mélange d'alcools éthyléniques (n_D^{20} = 1,4772).

Comme dans le cas du p-menthène-1, la chromatographie sur alumine et en phase gazeuse permet l'identification des alcools :

- Pipéritols cis et trans
- Carvotanacétols cis et trans
- p-menthène-2 ols-1 cis et trans

L'oxydation des alcools secondaires et la préparation des dérivés cristallisés des cétones obtenues confirment l'identification précédente.

b) Réduction par l'hydrogène en présence d'un catalyseur

Dans les conditions déjà précisées un mélange d'alcools saturés est obtenu. Les résultats des deux

techniques de chromatographie permettent d'analyser qualitativement et quantitativement le produit de réduction :

- menthols	20 à 25 %	65 à 75 %
- carvomenthols	45 à 50 %	
- p-menthanols-1	15 à 20 %	
- p-menthanols-8	2 à 5 %	

Lorsque 80 % environ de la quantité théorique d'hydrogène sont absorbés on constate la disparition totale des produits insaturés. Le mélange des peroxydes saturés est séparé des alcools précédents dans les fractions de tête de la chromatographie sur alumine. Leurs constantes physiques sont :

$Eb_{0,3}$ = 50-51°C n_D^{20} = 1,4455 d_4^{20} = 0,886

RM_D calc. : 68,79 obs. : 68,56

Analyse $C_{14}H_{28}O_2$: Calc. % : C 73,68 H 12,28
Tr. : 73,28 12,27

B) *AUTOXYDATION DES CIS ET TRANS-PINANES*

L'autoxydation est réalisée dans un appareil composé d'un ballon à fond plat muni d'un système d'agitation magnétique, immergé dans un bain thermostaté et en relation par l'intermédiaire d'un tube capillaire à un gazomètre.

Les oxydations sont effectuées sur 5 g de carbure ; l'azobisisobutyronitrile (2 % en mole) est introduit directement dans le ballon lorsque l'équilibre thermique est atteint. On peut suivre la réaction par l'intermédiaire du volume d'oxygène absorbé en fonction du temps. La réaction est arrêtée lorsque

le taux de conversion atteint 5 à 7 % (dosage iodométrique).

Réduction des oxydats

L'oxydat en solution méthanolique est ajouté goutte à goutte à une solution aqueuse de Na_2SO_3, en maintenant la température inférieure à 30°C. Après l'addition, on chauffe au reflux pendant 1 heure. Après extraction à l'éther, distillation du solvant et du pinane en excès, on obtient l'oxydat réduit sous forme d'un produit très visqueux et en partie cristallisé.

La réduction au moyen de $LiAlH_4$ est réalisée de la manière habituelle dans l'éther anhydre, le complexe hydrolysé par l'eau et la soude, le précipité est finalement filtré et lavé à l'éther.

Chromatographie en phase gazeuse

Les meilleures conditions de séparation des isomères cis et trans du pinane sont obtenues en utilisant une colonne en acier inoxydable de 4 m de long remplie de chromosorb W 60/80 mesh imprégné à 20 % de squalène à une température de 100°C avec un débit de 15 ml/mn de gaz vecteur (azote).

Pour les oxydats réduits, la séparation a été obtenue sur une colonne en acier inoxydable de 2 m de long remplie de chromosorb W 80/100 mesh imprégné à 20 % de versamid 900 à une température de 115°C avec un débit de 10ml/mn de gaz vecteur.

RESUME ET CONCLUSIONS

Nous avons étudié la réactivité des oléfines terpéniques vis à vis des radicaux oxygénés alcoxy et peroxy obtenus par décomposition des hydroperoxydes en présence de chlorure cuivreux.

Le mécanisme de peroxydation consiste en un arrachement d'un atome d'hydrogène labile de la molécule d'oléfine par les radicaux alcoxy suivi d'une réaction de couplage du radical hydrocarboné ainsi formé, avec le radical peroxy. La quantité d'alcool d'origine hydroperoxydique isolé après réaction confirme le mécanisme précédent.

La peroxydation a lieu sur les atomes de carbone en α de la double liaison, les atomes d'hydrogène étant plus labiles. Les positions de peroxydation sont déterminées dans tous les cas, par l'étude des alcools obtenus après réduction des peroxydes. Cette réduction est effectuée selon deux techniques différentes :

- en présence de nickel de Raney et par l'hydrogène moléculaire, la réduction de la double liaison a lieu de préférence à la rupture de la liaison peroxydique ; on obtient des peroxydes mixtes saturés puis des alcools saturés.

- par action du sodium sur l'eau, les peroxydes étant en solution éthérée, la réduction conduit aux alcools-α-éthyléniques.

A côté de la fraction peroxydique, des produits secondaires de deux types sont isolés :

- des alcools et cétones, en général, en faible quantité, provenant d'une décomposition des peroxydes synthétisés.

- l'époxyde correspondant à l'oléfine de départ, résultant d'une addition des radicaux peroxy à la double liaison, réaction concurrente de la peroxydation.

Nous avons montré qu'à partir du β-pinène, l'élimination de l'atome d'hydrogène en position 3 conduisait, par l'intermédiaire des deux isomères de résonance du radical allylique formé, à deux peroxydes isomères. La peroxydation en position myrtényle est très largement prépondérante par rapport à la position pinocarvyle.

A partir de l'α-pinène, l'élimination a lieu sur les deux positions 4 et 10, la position secondaire étant normalement favorisée par rapport à la position primaire. L'intervention de la forme limite faisant intervenir un radical libre sur un atome de carbone tertiaire est relativement faible en raison des effets stériques importants lors de la réaction de couplage. De même, la forme limite du radical possédant une double liaison juxtacyclique étant thermodynamiquement défavorisée, le peroxyde correspondant n'est pas identifié.

La peroxydation des p-menthènes-1 et 2 conduit à un mélange de peroxydes de composition très voisine. Ceci est dû, comme nous l'avons montré dans le cas précédent, et contrairement à ce qui est observé dans l'autoxydation, à la faible intervention des radicaux tertiaires. L'importance de l'effet stérique apparaît également dans la stéréochimie de la réaction de couplage, celle-ci conduisant préférentiellement aux isomères trans, surtout dans le cas des peroxydes tertiaires.

La réactivité du p-menthène-1,8 (limonène) conduit à des résultats intéressants en raison de la sélectivité observée, aucune réaction appréciable n'ayant lieu sur les positions allyliques de la double liaison extracyclique. Cette constatation est assez générale ; un manque de réactivité comparable a été noté dans l'autoxydation ainsi que récemment dans la peroxydation du vinyl-4 cyclohexène. La stabilisation du radical par recouvrement des orbitales impose une géométrie particulière qui nécessite alors une perte du degré de liberté de rotation et

entraîne une énergie d'activation plus élevée.

Ces conditions ne diminuent pas de façon notable la réactivité des p-menthènes-8. Les positions de peroxydation de chaque isomère et le pourcentage de chaque peroxyde sont comparables. Cependant, il est noté une plus grande proportion d'époxyde dans le cas de l'isomère trans. Sa conformation bloquée peut expliquer une plus grande importance de la réaction concurrente.

Si la réaction de peroxydation donne de très bons résultats à partir de composés oléfiniques, les composés saturés non fonctionnels ne paraissent pas avoir été étudiés. Les cis et trans-pinanes conduisent à des résultats inattendus en raison de la modification de structure observée, cette dernière pouvant être d'ailleurs à l'origine de leur grande réactivité. Les résultats obtenus nous ont amené à reprendre les études de FISCHER sur l'autoxydation des pinanes. On constate pour l'isomère trans que la vitesse d'absorption de l'oxygène est dans tous les cas inférieure à celle observée pour l'isomère cis. Ce résultat est expliqué en considérant que dans la molécule la liaison C-H sur le carbone 2 est protégée par le groupe gem-diméthyle. Il en résulte une moins grande sélectivité, l'oxydation sur les carbones 3 et 4 prenant une importance plus grande. D'autre part, le pourcentage des cis et trans pinanols-2 obtenus dans les deux cas laisse prévoir l'intervention d'un radical intermédiaire plan. Un parallélisme est établi avec les résultats de l'autoxydation des cis et trans-décalines.

L'action des hydroperoxydes en présence de chlorure cuivreux sur les hydrocarbures terpéniques peut être un mode de synthèse, par l'intermédiaire des peroxydes mixtes insaturés, d'alcools α-éthyléniques et d'alcools saturés.

BIBLIOGRAPHIE

1 M. GOMBERG, Ber., 1900, 33, 3150.

2 E.R.BELL, F.H. DICKEY, F.F. RUST, J.H. RALEY et W.E. VAUGHAN, Ind. Engng Chem., 1949, 41, 2597.

3 A. BAEYER et V. VILLIGER, Ber., 1900, 33, 3387.

4 A. RIECHE et W. BRUMSAAGEN, Ber., 1928, 61, 951.

5 E.J. HARRIS, Proc. Roy. Soc., 1939, A 173, 126.

6 N.A. MILAS et D.M. SURGENOR, J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 205.

7 A. RIECHE et F. HITZ, Ber., 1929, 62, 218.
A. RIECHE et F. HITZ, Ber., 1929, 62, 2458.

8 W. BOCKEMÜLLER et L. PLEUFFER, Ann. Chem., 1939, 537, 178

9 A.G. DAVIES, R.V. FOSTER et A.M. WHITE, J. chem. Soc., 1954, 2200.

10 M.R. BARUSCH et J.Q. PAYNE, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 1987.

11 Brevet américain 2.703.816.

12 A.G. DAVIES et J.E. PACKER, Chem. and Ind., 1960, 1165.

13 J.H. RALEY, F.F. RUST et W.E. VAUGHAN, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 88.

14 E.R. BELL, F.F. RUST et W.E. VAUGHAN, J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 337.

15 M.S. KHARASCH, A. FONO et W. NUDENBERG, J. org. Chem., 1951, 16, 105.

16 J.E. WICKLATZ, T.J. KENNEDY et W.B. REYNOLDS, J. Polymer Sci., 1951, 6, 45.

17 F. HABER et P. WEISS, Proc. Roy. Soc., 1939, A 147, 233.

18 G.M. COPPINGER, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 2758.

19 M.S. KHARASCH, A. FONO, W. NUDENBERG et B. BISCHOF, J. org. Chem., 1952, 17, 207.

20 W. PRITZKOW et K.A. MÜLLER, Ber., 1956, 89, 2321.

21 M.S. KHARASCH, F.S. ARIMOTO et W. NUDENBERG, J. org. Chem., 1951, 16, 1556.

22 M.S. KHARASCH, P. PAUSON et W. NUDENBERG, J. org. Chem., 1953, 18, 322.

23 A.F. BICKEL et E.C. KOOYMAN, J. chem. Soc., 1953, 3211.

24 M.S. KHARASCH et A. FONO, J. org. Chem., 1959, 24, 606.

25 C. WALLING, Free Radicals in Solution, John Wiley and Sons, New-York, 1957, p. 352-368.

26 G.S. HAMMOND, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 334.

27 K.B. WIBERG et L.H. SLAUGH, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 3033.

28 J.M. TEDDER, Quart. Rev., 1960, 14, 340.
R.S. DAVIDSON, Quart. Rev., 1967, 21, 249.

29 G.A. RUSSEL, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 4987.

30 S.W. BENSON, J. chem. Educ., 1965, 42, 502.

31 M.S. KHARASCH et A. FONO, J. org. Chem., 1959, 24, 72.

32 G.H. WILLIAMS, Advances in Free Radical Chemistry, vol. I, Academic Press, London, 1965, p. 77.

33 E.H. FARMER et C.G. MOORE, J. chem. Soc., 1951, 131.

34 J.A. BIGOT, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1961, 80, 825.

35 J. KOCHI, Tetrahedron, 1962, 18, 483.

36 J.R. SHELTON et J.N. HENDERSON, J. org. Chem., 1961, 26, 2185.

37 H.C. Mc. BAY, O. TUCKER et P.T. GROVES, J. org. Chem., 1959, 24, 536.

38 C.H. LEA, Proc. Roy. Soc., 1931, B 108, 175.

39 D.H. WHEELER, Oil and Soap, 1932, 9, 89.

40 R.D. MAIR et A.J. GRAUPNER, Anal. Chem., 1964, 36, 194.

41 C.D. WAGNER, R.H. SMITH et E.D. PETERS, Anal. Chem., 1947, 19, 976.

42 D.BARNARD et K.R. HARGRAVE, Anal. chim. Acta, 1951, 5, 476.

43 W.F. BRILL et N. INDICTOR, J. org. Chem., 1964, 29, 710.

44 H.A. ORY, Anal. Chem., 1960, 32, 509.

45 G.A. RUSSEL, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 5011.

46 W. TREIBS et G. PELLMANN, Ber., 1954, 87, 1201.

46 b R. LALANDE et C. FILLIATRE, Bull. Soc. chim., 1962, 792.

47 G.S. FISCHER, J.S. STINSON et L.A. GOLDBLATT, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 3675.

48 A. KERGOMARD et J. PHILIBERT-BIGOU (Mme), Bull. Soc. chim., 1958, 334.

49 M. VILKAS, Bull. Soc. chim., 1959, 1401.

50 J. ALLARD, C. VIGNALOU et M. LACOMBE, Bull. Soc. chim., 1958, 196.

51 L.M. JOSHEL et S. PALKIN, J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 1008.

52 M. VILKAS, G. DUPONT et R. DULOU, C.R. Acad. Sci., 1956, 242, 1329.

53 H.C. BROWN et G. ZWEIFEL, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 247.

54 H.C. BROWN et G. ZWEIFEL, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 2544.

55 J.C. BRAUN et G.S. FISCHER, Tetrahedron Letters, 1960, n° 21, 9.

56 G. ZWEIFEL et H.C. BROWN, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 393.

57 P. TEISSEIRE, A. GALFRE, M. PLATTIER et B. CORBIER, Recherches, 1966, n° 15, p. 52.

58 C. WALLING et W. THALER, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 3877.

59 A. KERGOMARD et M.Th. GENEIX (Mlle), Bull. Soc. chim., 1958, 396.

60 J.P. BAIN et W.Y. GARY, Brevet américain 2.767.215.

61 G.H. WHITHAM, J. chem. Soc., 1961, 2232.

62 Y. CHRETIEN BESSIERE, Bull. Soc. chim., 1964, 2182.

63 M. KAHNEMAN et M. VAVON, Bull. Soc. chim., 1933, 1167.

64 A.K. BOSE, J. org. Chem, 1955, 20, 1003.

65 A. BLOMANN et O. ZEITSCHEL, Ber. 1913, 46, 1192.

65 b C. FILLIATRE et R. LALANDE, Bull. Soc. chim., 1966, 1575.

66 C. BARON et B. MAUME, Bull. Soc. chim., 1962, 1113.

67 P. TEISSEIRE, Recherches, 1962, n° 12, p. 54.

68 S.H. SCHROETER et E.L. ELIEL, J. org. Chem., 1965, 30, 1.

69 W. HAECKEL et C.M. JENNEWEIN, Z. anal. Chem., 1964, 205, 202.

70 J.P. BAIN, W.Y. GARY et E.A. KEIN, Brevet américain 3.014.047.

71 J. MOULINES, Thèse,Bordeaux 1967, p. 23.

72 J.P. BAIN, A.B. BOOTH et E.A. KLEIN, Brevet américain 2.863.882.

73 J. COLONGE et E. DUROUX, Bull. Soc. chim., 1940, 7, 459.

74 W. HUCKEL et W. TAPPE, Ann. Chem., 1939, 537, p. 125.

75 G. VAVON, C.R. Acad. Sci., 1911, 153, 70.

76 A. KLAGES, Ber. 32, 1519.

77 A. KERGOMARD et M.T. GENEIX, Bull. Soc. chim., 1958, 390.

78 K. MARKS et H. KUCZINSKI, Roczn. Chem., 1965, 39, 1259.

79 J.P. BAIN, A.B. BOOTH et E.A. KLEIN, Brevet américain 2.827.499.

80 Brevet anglais 532.614 (1941).

81 A.S. HALLSWORTH, H.B. HENBEST et T.I. WRIGLEY, J. chem. Soc. 1957, 1969.

82 S.SCHROETER, Ann. Chem., 1964, 674, 118.

83 Y.R. NAVES et A.V. GRAMPOLOFF, Bull. Soc. chim., 1960, 37.

84 Y.R. NAVES, Bull. Soc. chim., 1955, 793.

85 J.N. HENDERSON, University Microfilms, Inc., Ann Arbor, Michigan, Mic 60-5539.

86 W.F. BRILL, J. org. Chem., 1959, 24, 257.

87 W.J. FARRISSEY, J. org. Chem., 1964, 29, 391.

88 G.O. SCHENCK, O.A. NEUMÜLLER, G. OHLOFF et S. SCHROETER, Ann. Chem., 1965, 687, 26.

89 J. COLONGE et J. CRABALONA, Bull. Soc. chim., 1959, 1505.

90 J.F. SAUVAGE, R.H. BAKER et A.S. HUSSEY, J. amer.chem.Soc., 1960, 82, 6090.

91 A.F. THOMAS et M. STOLL, Helv. chim. Acta, 1964, 47, 413.

92 E. Von RUDLOV, Canad. J. Chem., 1963, 41, 1.

93 G.S. FISCHER et J.S. STINSON, J. org. Chem., 1959, 24, 1084.

94 N.L. Mc. NIVES et J. READ, J. chem. Soc., 1952, 1538.

95 T. O'CONNOR et L.A. GOLDBLATT, Anal. Chem. 1954, 26, 1726.

96 J. ALBAIGES, J. CASTELLS et J. PASCUAL, J. org. Chem., 1966, 31, 3507.

97 K. GOLLNICK et G. SCHADE, Tetrahedron,1966, 22, 123.

98 G.S. FISCHER, J.S. STINSON, R.N. MOORE et L.A. GOLDBLATT Ind. Engng Chem. 1955, 47, 1368.

99 A. LIPP, Ber., 1923, 56, 2096.

100 H. SCHMIDT, Ber., 1947, 80, 520.

101 G.A. SCHMIDT et G.S. FISCHER, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 445.

102 W. COCKER, P.V.R. SHANNON et P.A. STANILAND, J. chem. Soc. (C), 1966, 41.

103 J.P. BAIN, Brevet américain, 3.277.206 (1966).

104 C.A. BROWN et H.C. BROWN, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 2829.

105 R. LALANDE et Y. DUCASSE, C.R. Acad. Sci., 1961, 252, 2114.

106 D.A. SUTTON, Chem. and Ind., 1951, 272.

107 N.G. GAYLORD, Reduction with complex metal hydrides, Interscience Publ., New-York, 1956, p. 705.

108 E.H. FARMER et A. SUNDRALINGHAM, J. chem. Soc. 1942, 121.

109 H. HOCK et S. LANG, Ber., 1942, 75B, 316.

110 G.A. SCHMIDT et G.S. FISCHER, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 5426.

111 H. WIENHAUS et P. SCHUMM, Ann. Chem., 1924, 439, 20.

112 F. JAFFE, T.R. STEADMAN et R.W. Mc KINNEY, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 351.

113 P.D. BARTLETT, R.E. PINCOCK, J.H. ROLSTON, W.G. SCHINDEL et L.A. SINGER, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 2590.

114 C. FILLIATRE et R. LALANDE, Bull. Soc. chim., 1968, 4141.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	I
PLAN	
GENERALITES SUR LA SYNTHESE DES PEROXYDES	
I - Méthodes anciennes	3
A - Peroxydes symétriques	3
B - Peroxydes dissymétriques	5
II - Production de radicaux	5
III - Méthodes récentes	12
A - Décomposition des hydroperoxydes par les ions métalliques	12
B - Rôle des ions métalliques	17
C - Elimination des atomes d'hydrogène par les radicaux	20
D - Mécanisme de peroxydation	22
TECHNIQUES ET METHODES GENERALES	
I - Techniques générales	31
A - Constantes physiques	31
B - Chromatographie d'absorption liquide-solide	31
C - Chromatographie en phase gazeuse	31
D - Spectrographie infrarouge	35
E - Résonance Magnétique Nucléaire	35
F - Spectrographie de masse	35
G - Analyse élémentaire	35

II - Méthodes générales 36
A - Dosage des peroxydes 36
B - Peroxydation 37
C - Purification des peroxydes 38
D - Identification des peroxydes 41
E - Réduction des peroxydes 41

PREMIERE PARTIE : Peroxydation de composés terpéniques bicycliques insaturés.

CHAPITRE I : Peroxydation du β-pinène 47
I - Matières premières et produits de référence 54
II - Action de l'hydroperoxyde de t-butyle 58
III - Réduction des peroxydes mixtes 62
IV - Action de l'hydroperoxy-2 pinane 66

CHAPITRE II : Peroxydation de l'α-pinène 71
I - Matières premières et produits de référence 78
II - Action de l'hydroperoxyde de t-butyle 82
III - Réduction des peroxydes mixtes 85
IV - Action de l'hydroperoxy-2 pinane 90

DEUXIEME PARTIE : Peroxydation en série p-menthénique.

CHAPITRE I : Peroxydation des p-menthène-1 et p-menthène-2 95
A - p-menthène-1 101
B - p-menthène-2 104
C - Comparaison avec l'autoxydation 105

I - Matières premières et produits de référence 108
II - Action de l'hydroperoxyde de t-butyle sur le p-menthène-1 114
III - Réduction des peroxydes mixtes 116
IV - Action de l'hydroperoxyde de t-butyle sur le p-menthène-2 119
V - Réduction des peroxydes mixtes 121

CHAPITRE II : Peroxydation du p-menthadiène-1,8 et des cis et trans-p-menthènes-8 123

PARTIE THEORIQUE 125
Peroxydation du limonène 125
Peroxydation des p-menthènes-8 131
a) cis-p-menthène-8 133
b) trans-p-menthène-8 135

Interprétation 136
Comparaison de la réactivité du limonène et des p-menthènes 136
Comparaison de la réactivité des cis et trans-p-menthènes 138

PARTIE EXPERIMENTALE 144

I - Matières premières et produits de référence 144
II - Action de l'hydroperoxyde de t-butyle sur le limonène 148
III - Réduction des peroxydes mixtes 149
IV - Action de l'hydroperoxyde de t-butyle sur le cis-p-menthène-8 151
V - Action de l'hydroperoxyde de t-butyle sur le trans-p-menthène-8 152
VI - Réduction des peroxydes mixtes 154

TROISIEME PARTIE : Peroxydation et autoxydation des pinanes

I - Peroxydation 157
II - Autoxydation 164
A - Cis-pinanes 167
B - Trans-pinane 168
Interprétation des résultats 172
III - Matières premières et produits de référence 176
IV - Partie expérimentale 179
A - Peroxydation 179
B - Autoxydation 181

RESUME ET CONCLUSIONS 183
BIBLIOGRAPHIE

Vu et approuvé :
Bordeaux, le
Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le

Le Recteur
Président du Conseil de l'Université
J. BABIN